

SÉRIE A, N° 2763
N° D'ORDRE : 3636

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT MOREAU

1^{re} THÈSE. — ACTION DU SOUFRE SUR LE DIPHÉNYLMÉTHANE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 mai 1954 devant la Commission d'Examen :

MM. PRÉVOST,	} <i>Président.</i>	
QUELET,		} <i>Examineurs.</i>
Max MORAND,		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT MOREAU

1^{re} THÈSE. — ACTION DU SOUFRE SUR LE DIPHÉNYLMÉTHANE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 mai 1954 devant la Commission d'Examen :

MM. PRÉVOST,	}	<i>Président.</i>
QUELET,		<i>Examineurs.</i>
Max MORAND,		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LUCAS	T	Physique
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions	A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	ARNULF.....	T	Optique appliquée.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	MAX MORAND	T	Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	SOLEILLET	T	Physique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	DANJON	T	Astronomie.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
JOB	T	Chimie générale.	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	JANET	T	Mathématiques générale
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	PETIT	T	Biologie maritime.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique et atmosphérique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
DUPONT	T	Théories chimiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUDUBERT	T	Electrochimie.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	GRIVET	T	Radio Electricité.
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
AUBEL	T	Chimie biologique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PLANTEFOL	T	Botanique.	QUELET	T	Chimie (P.C.B.).
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie. macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Chimie physique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques
MONNIER	T	Physiologie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Géologie.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure)	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale	MAY.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe	FELDMANN.....	T	Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	FORTET	T	Calcul probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ.....	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	MALAVARD	T	Aviation.
RIVIERE	T	Géologie (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
			BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
			BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
			DUGUÉ.....	T	Statistique mathématique.
			GÉLOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
			SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
			ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
			MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.

Secrétaire général..... Ch. MONIER.



Introduction.

Bien que fort à la mode au cours de ces dernières années, l'étude de l'action du soufre sur les molécules organiques n'est pas récente; des publications, dont certaines très anciennes, l'ont déjà amorcée et, dans bien des cas, les travaux actuels ne peuvent guère prétendre qu'à préciser les réactions déjà étudiées, à les généraliser dans la mesure où elles ne le sont pas et à en déterminer le mécanisme, parfois très complexe, que les anciens auteurs n'ont souvent qu'à peine esquissé.

Dans le cas envisagé ici, un seul mémoire mentionne et paraît résoudre le problème: ZIEGLER (16), en 1888, obtient par chauffage d'un mélange de diphénylméthane et de soufre du tétraphényléthylène et de l'hydrogène sulfuré.

Pour être complet, il faut encore citer les travaux de SZPERL (13) qui soumet à l'action du soufre un mélange de diphénylméthane et de fluorène, obtenant comme principal produit de la réaction du diphénylméthylène-9 fluorène. Il s'agit là d'une réaction plus complexe ne se rattachant qu'indirectement au sujet abordé au cours de cet exposé.

Le but de ce dernier est de définir, avec autant de précision que possible, le mécanisme de la réaction étudiée. Peut-être alors pourra-t-on expliquer les différences de comportement du groupement méthylène inclus entre deux coyaux aromatiques vis-à-vis du soufre [obtention de nérivés tétraaryléthyléniques dans le cas du diphénylméthane, du fluorène (6, 9), de thiocétone dans

celui du tétraméthyl-diamino-4,4' diphénylméthane (14)]

Cependant, l'ensemble se révèle fort complexe et l'on pourra nous reprocher d'avoir posé un certain nombre de problèmes sans les résoudre. Aussi bien vaut-il mieux, dès l'abord, n'y voir que la naissance d'une hypothèse de travail dont les développements futurs diront ou non le bien-fondé.

Avant d'aborder l'exposé de nos recherches, nous voudrions dire la reconnaissance que nous devons à M. le Professeur CHARONNAT. Depuis des années déjà, il nous a honoré de sa sympathie agissante. Il y a cinq ans, il nous a accueilli dans son laboratoire et nous a orienté vers l'étude de l'action du soufre sur les molécules organiques. Au cours d'une mise en route quelque peu décevante il nous a vigoureusement maintenu dans une voie dont il ne nous a pas dissimulé les difficultés mais que sa clairvoyance jugeait féconde. Comme tous ses élèves, nous avons pu apprécier sa profonde érudition et profiter de sa constante sollicitude. Qu'il soit assuré de tout notre dévouement présent et futur.

Que M. le Professeur PRÉVOST, qui a bien voulu assumer la présidence de notre jury et nous a toujours reçu avec une aimable bienveillance, en nous prodiguant de judicieux conseils, veuille bien trouver ici l'expression de notre très respectueuse gratitude.

Nous remercions également très vivement MM. les Professeurs QUELLET et MAX MORAND qui ont accepté de juger notre travail.

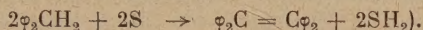
CHAPITRE PREMIER

Généralités.

A. — Le travail de Ziegler.

Il est intéressant de rapporter d'abord les expériences de ZIEGLER telles qu'il les décrit dans son mémoire (16) :

20 g de diphenylméthane (environ 0,12 mol) sont mélangés avec 8 g de soufre (0,25 at, c'est-à-dire plus de deux fois la quantité théoriquement nécessaire pour transformer le diphenylméthane en tétraphényléthylène suivant l'équation



Le tout est chauffé au bain d'huile à 240-250° quelques heures puis, le dégagement de SH_2 diminuant, plusieurs heures à 170° (il s'agit probablement de 270°); une quantité importante de SH_2 se dégage encore. Enfin, la température est élevée progressivement, sans toutefois atteindre l'ébullition, jusqu'à 290° en fin de réaction, c'est-à-dire au bout de 10 h.

La purée cristalline brun obtenue par refroidissement est épuisée par 50 ml d'éther qui entraînent le diphenylméthane en excès; les cristaux résiduels, recueillis sur un filtre, sont lavés à l'éther: ils forment alors une poudre blanc-verdâtre, $F = 216^\circ$, pesant 15 g. Une cristallisation dans le sulfure de carbone chaud puis deux dans le benzène fournissent des aiguilles blanches de tétraphényléthylène, $F = 221^\circ$; le rendement en produit pur n'est pas indiqué.

L'auteur signale de plus que l'arrêt fortuit d'une réaction « encore à son début » livre des cristaux qui, après cristallisation dans le benzène, se distinguent au premier coup d'œil de ceux obtenus après un chauffage prolongé: ils ont une forme différente, se décomposent à l'air (efflorescence), dégagent du benzène par fort chauffage et fondent à 209°. Ces propriétés, dit-il, permettent d'identifier cette substance au tétraphényléthylène (il faut lire tétraphénylthane). La formation de ce « produit intermédiaire » est d'ailleurs confirmée car il est retrouvé lorsqu'un seul atome de soufre agit sur deux molécules de diphenylméthane.

Et ZIEGLER de conclure que le soufre agit sur le diphenylméthane pour fournir du tétraphénylthane puis du tétraphényléthylène, et ceci *sans pénétrer dans la molécule*.

B. — Quelques remarques sur ce travail.

Les résultats de ZIEGLER nous servant de point de départ, il nous a paru utile de les vérifier de très près. S'ils demeurent valables dans leur ensemble, ils appellent néanmoins quelques remarques :

1° La réaction telle qu'elle est décrite ci-dessus ne fournit pas un produit brut blanc-verdâtre après lavage à l'éther mais une poudre cristalline gris ardoise. La quantité de tétraphényléthylène pur ($F = 224,5-225^\circ$) obtenue en fin de compte ne dépasse pas 15 à 20 % du rendement théorique, et ce au prix d'une purification extrêmement laborieuse.

2° Nous avons pensé que la formation de produits secondaires très colorés et difficiles à éliminer était imputable au gros excès de soufre utilisé. Nous avons donc effectué la réaction avec une proportion de ce dernier

n'atteignant que la moitié de celle théoriquement nécessaire pour la transformation totale du diphenylméthane en tétraphényléthylène, soit un atome de soufre pour deux molécules de diphenylméthane. Dans ces conditions, la température étant portée progressivement de 250 à 280°, la totalité du soufre mis en œuvre est éliminée à l'état de SH_2 en 4 h 1/2. Le produit brut obtenu après traitement à l'éther est coloré en jaune clair; il est sensiblement pur après une cristallisation dans le benzène chaud ($F = 225^\circ$). Le rendement atteint 70 % de la théorie par rapport au soufre. De l'éther de lavage, par évaporation puis entraînement du résidu par la vapeur d'eau, il est possible de récupérer environ 75 % du diphenylméthane non entré en réaction.

3° Comme l'indique ZIEGLER, du tétraphénylthane est isolable si le mélange en expérience ne contient qu'un atome de soufre pour 2 molécules de diphenylméthane. Encore ne faut-il pas chauffer trop fort ni trop longtemps (1 h à 230-240°) et le rendement est-il toujours assez faible, de l'ordre de 20 à 30 % du rendement théorique calculé par rapport à la quantité de SH_2 dégagée.

4° Au cours de la réaction et très rapidement, au bout de quelques minutes seulement, le liquide se colore en bleu-vert intense, ne brunissant qu'après une assez longue période de chauffage. Simultanément, les vapeurs qui se condensent le long des parois du récipient sont colorées en bleu outremer très pur.

Ce fait, non signalé par ZIEGLER, nous paraît particulièrement important. Il suggère en effet la formation, dès le début de la réaction, d'une substance bleue. Ici, cela oriente fatalement l'attention vers la thiobenzophénone dont la teinte bleu intense est encore perceptible à des dilutions très fortes.

Si cette hypothèse est exacte, comme la thiobenzophénone ne peut avoir pour origine que le diphenylméthane, il faut bien convenir que le soufre réagit sur celui-ci en s'intégrant dans la molécule, ce qui s'oppose aux conclusions de ZIEGLER.

Mais, avant de s'engager plus avant dans la discussion, faut-il être certain qu'il s'agit bien de thiobenzophénone, une simple coloration ne prouvant rien en soi, surtout dans les conditions expérimentales qui président à son apparition (température de 250°).

C. — Caractérisation de la thiobenzophénone.

Le problème à résoudre se pose ainsi :

Un mélange de diphenylméthane et de soufre (2 mol/1 at) chauffé à 240-250° pendant une vingtaine de minutes est fortement coloré en vert; les vapeurs qui se condensent sur les parois du récipient sont bleues. Le chauffage étant alors arrêté, on peut s'attendre à trouver dans le mélange un gros excès de diphenylméthane et de soufre, la substance bleue (?) et éventuellement d'autres corps, soufrés ou non, premiers produits de la réaction. La substance bleue étant assimilée *a priori* à la thiobenzophénone, comment l'identification va-t-elle être assurée?

1° La thiobenzophénone est distillable: sous une pression de 15 mm de mercure, son P. E. ($E_{b_{14}} = 174^\circ$) se

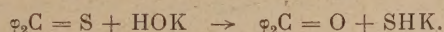
situé une quarantaine de degrés au-dessus de celui du diphenylméthane ($E_{b,16} = 133-134^\circ$). Cependant, la séparation de ces deux corps par distillation est assez difficile; dès le départ, le diphenylméthane entraîne des quantités importantes de thiobenzophénone et, si les fractions de queue sont enrichies en cette dernière, elles renferment encore beaucoup de diphenylméthane. D'autre part, les pertes en thiobenzophénone au cours du fractionnement sont élevées par suite de la formation d'un résidu solide important (tétraphényléthylène + soufre).

Étant donné que la présence d'une petite quantité de diphenylméthane n'est pas gênante pour la caractérisation de la thiobenzophénone, nous n'avons pas poussé le fractionnement jusqu'à la séparation du produit pur. Les réactions mentionnées ci-dessus sont pratiquées sur un mélange dont le taux en thiobenzophénone avoisine 70 %.

2° Le mélange, conservé à l'air et à la lumière, se décolore en quelques jours; simultanément, il se forme de l'anhydride sulfureux; de la benzophénone et du soufre peuvent être retirés du produit décoloré.

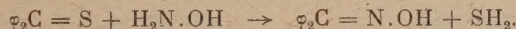
La décomposition ne requiert que quelques heures par barbotage d'un courant d'air dans une solution benzénique ou éthérée à 10 %, ce qui est bien en accord avec le comportement de la thiobenzophénone dans ces conditions (11).

3° Les bases alcalines décomposent la thiobenzophénone en la désulfurant (1,5) selon l'équation



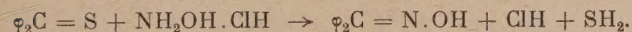
Par ébullition avec de la potasse alcoolique, la réaction est totale en quelques minutes.

4° Composé thiocarbonylé, la thiobenzophénone réagit avec l'hydroxylamine comme son analogue carbonylé la benzophénone, en fournissant la même oxime



La réaction est même plus facile qu'avec la benzophénone; elle se poursuit déjà à froid, lentement il est vrai, et plus rapidement à chaud, avec formation de benzophénone-oxime ($F = 140^\circ$).

En solution alcoolique, à froid, il y a combinaison avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, ce qui se traduit à la fois par un dégagement de SH_2 et par une acidification du mélange vis-à-vis de l'hélianthine.



À l'ébullition, la réaction est nettement accélérée, tout en demeurant lente et incomplète.

5° Des réactifs du même type que l'hydroxylamine, tel le chlorhydrate de semicarbazide, peuvent servir à la caractérisation ($\rightarrow$ benzophénone-semicarbazone $F = 167^\circ$).

6° La thiobenzophénone forme des produits d'addition avec certains sels de métaux lourds: sels mercuriques, de platine, d'argent (3).

Avec les halogénures mercuriques, notamment, les complexes (X_2Hg, φ_2CS) sont très peu solubles dans l'éther, de teinte crème et:

a) par ébullition en suspension aqueuse, ils brunissent par suite de la formation de sulfure mercurique;

b) par agitation d'une suspension dans l'éther avec une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium, la thiobenzophénone est régénérée: la couche éthérée se colore en bleu (10).

Ces composés d'addition se forment bien en solution éthérée et même alcoolique; dans ce dernier solvant, la réaction paraît même plus rapide que dans l'éther. Par

contre nous n'avons pu réaliser la régénération de la thione par traitement avec IK; nous avons toujours obtenu une formation de sulfure mercurique.

Avec une solution alcoolique de nitrate d'argent, nous n'avons pas pu obtenir le produit d'addition; aussitôt les deux réactifs mélangés, la teinte bleue de la thiobenzophénone fait place à une coloration rouge extrêmement fugace, virant au brun puis au noir et se résolvant finalement en un précipité de sulfure d'argent noir.

Toutes ces réactions se produisant parallèlement sur la fraction bleue isolée du mélange réactionnel et sur un mélange-type de thiobenzophénone et diphenylméthane (en proportions comparables), avec identité absolue des produits formés, nous pouvons affirmer que l'un des premiers corps qui prennent naissance par chauffage du diphenylméthane en présence de soufre est bien la thiobenzophénone et que, par conséquent, le soufre se fixe sur la molécule de diphenylméthane.

D. — Étude des produits formés au cours d'une réaction.

Tout au long de ce travail, il est important de pouvoir déterminer le rendement de chacune des substances formées au cours d'une réaction avec une approximation suffisante.

Dans le cas le plus général, le mélange réactionnel peut renfermer du diphenylméthane, de la thiobenzophénone, du soufre, du tétraphényléthane, du tétraphényléthylène et des impuretés colorées en brun.

L'isolement est généralement conduit de la façon suivante:

Le mélange réactionnel refroidi est traité par 10 à 20 ml d'éther éthylique (au besoin, les amas solides sont dissociés à l'aide d'un agitateur). Le tout est laissé en repos 2 à 3 h. De la sorte, un premier fractionnement est réalisé:

1° le diphenylméthane, la thiobenzophénone, des impuretés colorées, se dissolvent dans l'éther;

2° le soufre, le tétraphényléthane, le tétraphényléthylène, demeurent comme résidu éthero-insoluble; celui-ci est lavé, après récolte sur un filtre, avec 3 à 5 fois 5 ml d'éther (jusqu'à élimination de toute substance colorée soluble).

Il faut cependant préciser qu'une telle séparation n'est pas quantitative; la plupart des substances « éthero-insolubles » sont en fait assez solubles dans le diphenylméthane et la thiobenzophénone et, même après dilution par de l'éther, leur précipitation est incomplète, une partie demeurant en solution. Cet inconvénient est surtout marqué pour le soufre.

Dans les travaux analogues, le soufre est ensuite isolé par traitement à l'acétone. En réalité, le but n'est atteint que très approximativement par ce procédé car, si le métalloïde n'est théoriquement que très peu soluble dans ce solvant, les volumes importants nécessaires pour dissoudre le tétraphényléthane et le tétraphényléthylène entraînent des quantités non négligeables.

Nous avons obtenu de bien meilleurs résultats en traitant le mélange par 10 ml de solution aqueuse de sulfure de sodium cristallisé à 30 % à l'ébullition pendant une dizaine de minutes. Nous avons pu vérifier, sur des mélanges des trois corps en quantités connues, que le soufre est ainsi sélectivement et totalement dissous, sans perte de tétraphényléthane ou de tétraphényléthylène qui sont récupérés quantitativement.

À ce stade, un essai qualitatif très simple permet de caractériser les constituants du mélange. Il suffit de dissoudre celui-ci dans une petite quantité de benzène et de laisser évaporer lentement le solvant à l'air; dans le résidu:

— le tétraphényléthylène est sous forme de cristaux à aspect de grosses aiguilles, quelquefois réunies en oursins,

mais toujours sensiblement incolore et très réfringentes; — le tétraphénylthane se présente au contraire en cristaux aplatis, en forme de parallélogrammes, qui retiennent du benzène de cristallisation: ils sont alors incolores mais, à l'air, ils s'effleurissent très rapidement et prennent un aspect blanc opaque, crayeux.

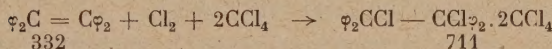
La différence entre les deux corps est très nette et permet de déceler deux parties de tétraphénylthane diluées dans 98 parties de tétraphényléthylène.

Si cet essai qualitatif révèle un mélange, il est alors important de pouvoir évaluer la part qui revient à chacun des deux constituants.

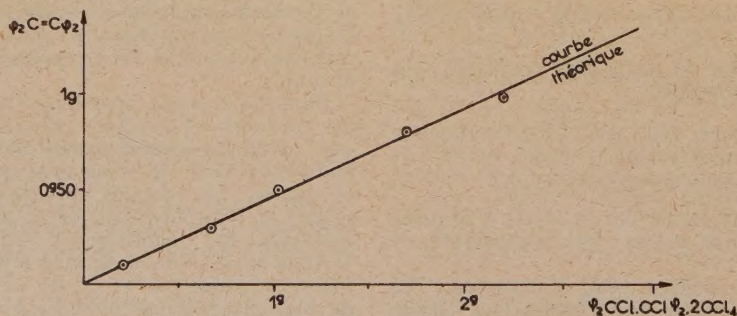
Les solubilités étant trop voisines pour permettre une séparation, il faut rechercher une réaction, applicable à une seule des deux espèces chimiques, suffisamment spécifique et totale pour se prêter à un dosage.

Composé saturé, le tétraphénylthane ne présente guère de possibilités dans ce sens. Composé éthylénique, le tétraphényléthylène paraît à première vue plus vulnérable. Malheureusement, il ne fixe ni le brome ni l'iode, ce qui écarte la détermination de l'indice d'iode du mélange. Par contre, il peut être saturé par une molécule de chlore en tétraphényl-1,1,2,2 dichloro-1,2 éthane $\varphi_2\text{CCl} - \text{CCl}\varphi_2$. Cette transformation est réalisée par action du chlore sec sur une solution de tétraphényléthylène dans le chloroforme, le sulfure de carbone ou le tétrachlorure de carbone (1,4,7,8). Le dérivé formé ($F = 185-186^\circ$) se sépare en particulier du tétrachlorure de carbone, dans lequel il est à peine soluble, en retenant deux molécules de solvant et peut être recueilli par filtration avec un rendement presque quantitatif [34,7 g au lieu de 35,7 g théoriquement (8)]. FINKELSTEIN (4) estime cette réaction si caractéristique du tétraphényléthylène qu'elle peut servir à un dosage. Est-il possible, dans le cas qui nous intéresse, d'obtenir des résultats suffisamment précis et fidèles, en tous cas comparables, en fixant très strictement un mode opératoire?

A priori, le procédé paraît très favorable puisque, théoriquement, il donne:

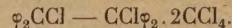


Cependant, BASSET, THORN et YOUNG (1) attirent l'attention sur le fait que ce corps existe sous deux formes ($F = 185$ et 172°) dont l'une cristallise sans solvant. D'autre part, le rendement n'est pas quantitatif, surtout sur de petites quantités et avoisine 90 %.



Des prises d'essai de tétraphényléthylène, de 0 à 1 g, sont dissoutes dans 10 ml de CCl_4 . Dans chacune des solutions ainsi obtenues, un courant de chlore sec barbote pendant 3/4 d'heure (il faut en effet noter que la précipitation du dérivé chloré est assez lente). Le précipité formé est recueilli sur un filtre taré, lavé avec 3 fois 2 ml de CCl_4 , séché 1/2 h à l'air à la température ordinaire et pesé; son poids ne varie pas sensiblement au cours des 2 h qui suivent sa récolte, ce qui permet une dessiccation complète sans perte de solvant de cristallisation.

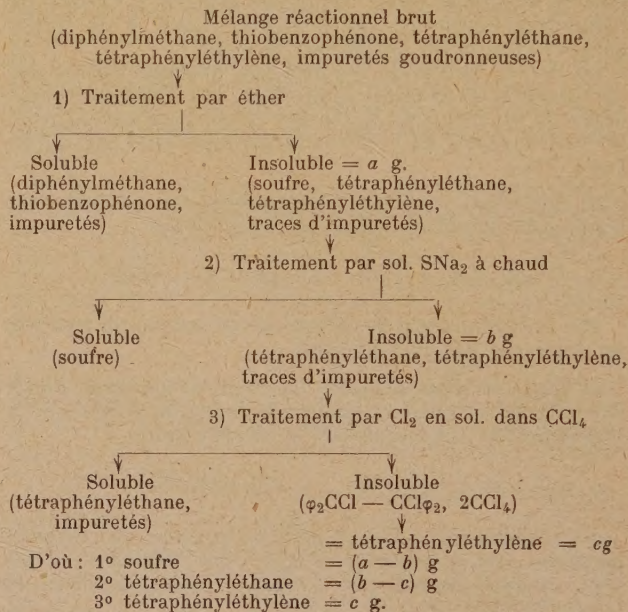
La courbe tracée à l'aide de ces résultats correspond pratiquement à un rendement théorique en



Des expériences répétées montrent que les résultats sont suffisamment fidèles pour satisfaire au but recherché. Bien entendu, nous nous sommes assuré que, dans ces conditions, la présence de tétraphénylthane ne vient aucunement modifier les résultats. A titre d'exemple, un mélange de 0,50 g de chacun des deux corps, ainsi traité, donne un précipité pesant 1,05 g, ce qui correspond à 0,49 g de tétraphényléthylène.

En bref, l'ensemble des opérations de fractionnement d'un mélange résultant d'une réaction est résumé par le tableau ci-dessous:

Un tel processus n'est pas exempt de critiques quant à l'exactitude des résultats:



En premier lieu, nous avons déjà dit que la précipitation par l'éther n'est pas quantitative; il s'ensuit donc, dès le départ, une erreur par défaut sur l'ensemble, particulièrement marquée pour le soufre.

En second lieu, après l'élimination du soufre par le sulfure de sodium, le résidu comporte, à côté du tétraphénylthane et du tétraphényléthylène, un peu d'impuretés qui sont comptées comme tétraphénylthane dans la différence (b - c), d'où cette fois erreur par excès sur celui-ci.

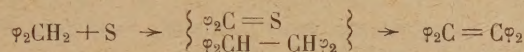
Les chiffres obtenus sont donc dans l'ensemble très sujets à caution en valeur absolue. Cependant malgré un aspect tout au plus semi-quantitatif, les résultats sont utilisables aux fins que nous poursuivons. Tenant compte

des erreurs inévitables, nous leur avons donné, autant que faire se peut, le caractère d'erreurs systématiques en fixant *rigoureusement une fois pour toutes* le mode opératoire mis en œuvre. De cette façon, si inexacts qu'ils soient, les chiffres obtenus demeurent *comparables*. Aussi bien, les conclusions que nous formulerons nous paraissent valables puisque, presque toujours, elles seront étayées, non sur les rendements eux-mêmes, mais sur leur comparaison.

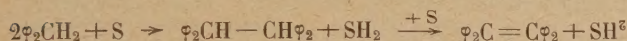
E. — Première hypothèse de mécanisme réactionnel.

D'après ZIEGLER et nos observations, les faits connus dès maintenant se résument ainsi :

L'action du soufre sur le diphenylméthane conduit au tétraphényléthylène; deux produits intermédiaires sont isolables: thiobenzophénone et tétraphénylthane

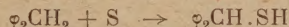


La chaîne des réactions très simple de ZIEGLER

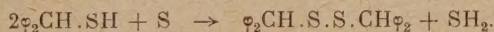


n'explique pas la formation de thiobenzophénone et ne peut donc être maintenue. Une première hypothèse concernant le départ des transformations se fait jour :

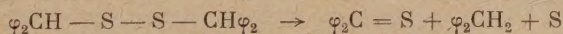
1^o Si l'on admet l'intégration préalable du soufre dans la molécule de diphenylméthane, et c'est le point de vue que nous adoptons étant donnée l'apparition précoce de la thiobenzophénone et sa persistance presque jusqu'à la fin de la réaction, le premier terme qui peut logiquement se former est le diphenylméthanethiol ou benzhydryl-mercaptan :



2^o Connaissant la sensibilité des thiols aux réactifs déshydrogénants, et au soufre en particulier, aboutissant à la formation de di ou trisulfures, il devient possible de considérer le disulfure de dibenzhydryle comme second terme de la réaction :



Ce dérivé est bien connu et il est classiquement admis d'après certains travaux (12, 15) que sa décomposition thermique, très facile, fournit un mélange de thiobenzophénone, diphenylméthane et soufre



les deux derniers corps rentrant dans le cycle de la réaction première.

La thiobenzophénone devient alors le troisième terme de la chaîne réactionnelle.

Avant d'imaginer comment peuvent se former les produits de condensation plus avancée, nous nous proposons de vérifier d'abord si le point de départ envisagé ci-dessus est exact, ce qui fera l'objet des prochaines recherches.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Dispositions opératoires générales.

Tous les essais, aussi bien sur le diphenylméthane que sur les produits intermédiaires ou supposés tels, sont effectués dans des conditions identiques.

La ou les substances (0,01 à 0,03 mol) sont chauffées dans un ballon à trois cols de 50 ml :

— le col central (rodage normalisé) est équipé avec un

réfrigérant ascendant de 20 cm dont l'extrémité supérieure est reliée à un système d'absorbeurs;

— le second col est muni d'un bouchon traversé par un thermomètre dont le réservoir plonge dans le liquide chauffé;

— le troisième col est obturé par un bouchon traversé par un tube de verre pénétrant dans le ballon de façon à arriver à 0,5 cm de la surface du liquide et destiné à livrer passage à un gaz inerte.

Les gaz dégagés au cours de la réaction sont conduits dans un barboteur (tube de 40 × 190 mm) contenant 100 ml de solution de soude 2*n* dans laquelle ils sont répartis en fines bulles par un distributeur de gaz en verre frité (GI); cet ensemble a pour but de fixer SH₂. Refroidi dans de l'eau glacée, il est suivi d'un petit barboteur renfermant quelques ml de solution de plombite de sodium qui permet de vérifier si l'absorption de SH₂ par la soude est totale.

Pour capter intégralement SH₂ dégagé, et aussi pour éviter des retours de soude vers le ballon-laboratoire, un courant d'azote balaie la surface du liquide chauffé.

En outre, le bouchon de l'absorbeur à soude est traversé par un tube de 3-4 cm de long, d'un diamètre suffisant pour permettre le passage d'une pipette lorsqu'il est débouché. De cette façon, des prélèvements de 2 ml peuvent être effectués périodiquement sans interrompre la marche de l'opération : ils sont recueillis dans un mélange de 10 ml de solution d'iode 0,2*n* et de 50 ml d'acide chlorhydrique 0,2*n*; après quelques minutes, l'excès d'iode est dosé par une solution de thiosulfate de sodium 0,2*n*. Dans ces conditions, 1 ml de solution d'iode 0,2*n* consommé correspond à 10⁻⁴ mol de SH₂.

Pour évaluer exactement la *quantité totale* de SH₂ dégagée après chaque prélèvement, il faut :

a) multiplier le chiffre trouvé pour le *n*^o prélèvement par le facteur

$$(50 + 1 - n) = 51 - n$$

ce qui tient compte de la réduction de volume de la solution absorbante du fait des prélèvements successifs;

b) ajouter au chiffre ainsi déterminé la somme de ceux trouvés pour chacun des (*n* - 1) prélèvements précédents, ce qui compense les quantités de SH₂ qu'ils ont soustraites à l'ensemble de la solution.

Pour chaque opération, la quantité de matière première est choisie de telle sorte que :

a) tout le SH₂ dégagé soit largement absorbé par 100 ml de soude 2*n*;

b) chaque prélèvement de 2 ml ne contienne pas plus de 5.10⁻⁴ mol de SH₂ (excès d'iode suffisant pour un dosage correct).

Dans tous les cas, la température indiquée est celle du liquide à l'intérieur du ballon.

L'origine des temps, pour chaque expérience, est prise, conventionnellement, lorsque la température du liquide atteint 150° (à moins qu'elle ne soit conduite en dessous). Si l'opération est poursuivie au-dessus de 150°, l'équilibre thermique n'est établi qu'après un certain délai : 1 à 2 mn pour 200°, 3 à 4 pour 250°, 5 maximum pour 270°; c'est dire que les mesures effectuées pour des temps de chauffage inférieurs à 5 mn n'ont qu'une valeur indicative.

B. — Action du soufre sur le diphenylméthane.

1^o Selon la technique de ZIEGLER :

(de rite au début de la partie théorique : sur 5 g).

Après traitement à l'éther = poudre cristalline gris-ardoise = 3,4 g. Des cristallisations dans CS₂ et dans le benzène ne conduisant pas à une décoloration sensible,

le procédé de purification suivant est mis en œuvre: le produit brut est épuisé à 5 reprises par 10 ml d'acide acétique chaud. Les solutions acétiques réunies et diluées par un volume égal d'eau laissent déposer 1,90 g d'une substance cristalline colorée en jaune-verdâtre. Ce n'est qu'après 3 ou 4 cristallisations du benzène chaud que les cristaux sont à peu près incolores; $F = 225^\circ$; $p = 0,70$ g (Rdt = 17 %).

2° Technique modifiée:

{ diphénylméthane 10 g (0,06 mol)
 { soufre 1 g (0,03 at)
 SH_2 dégagé en 4 h 1/2 à $250-270^\circ = 303 \cdot 10^{-4}$ mol = 101 %.

Après traitement à l'éther (50 ml puis filtration et lavages avec 2 fois 10 ml et 3 fois 5 ml d'éther) → aiguilles jaunâtres $F = 219^\circ$; $p = 3,60$ g; Rdt = 72 %.

Après cristallisation dans 25 ml de benzène chaud: aiguilles incolores $F = 225^\circ$; $p = 3,20$ g; Rdt = 64 % de la théorie.

Les solutions étherées de lavages (renfermant l'excès de diphénylméthane) sont évaporées; le résidu liquide brun forcé ($p = 6$ g) est soumis à un entraînement par la vapeur d'eau: le distillat, maintenu une nuit au frigidaire, renferme de longues aiguilles incolores qui, recueillies, sont identifiées au diphénylméthane ($F = 26^\circ$, odeur « orangée »); $p = 4,85$ g soit environ 75 % du diphénylméthane non utilisé.

3° Isolement du tétraphénylthane:

{ diphénylméthane 5 g
 { soufre 0,5 g

Au cours d'une heure de chauffage à 240° , 38 % du soufre se dégage à l'état de SH_2 .

Après traitement à l'éther, 1 g de produit contenant des aiguilles incolores est isolé; par épuisement à l'acétone, les cristaux se dissolvent et il reste un résidu de soufre (0,30 g). La solution acétonique laisse déposer par évaporation 0,63 g de longues aiguilles blanches $F = 202^\circ$; par cristallisation du benzène, cristaux incolores efflorescents, $F = 209^\circ$ (0,60 g), identiques au tétraphénylthane (épreuve du mélange).

C. — Caractérisation de la thiobenzophénone.

1° Séparation de la thione:

{ diphénylméthane 200 g
 { soufre 20 g

Le mélange est chauffé 30 mn à l'ébullition (environ 250°):

Première distillation sous 15 mm de mercure:
 fraction a) $135-170^\circ$ 150 g = diphénylméthane + traces φ_2CS
 fraction b) $170-190^\circ$ 20 g = bleue (27 % $\varphi_2C = S$)
 fraction c) résidu ~ 50 g = S + matières goudronneuses.

Nouvelle distillation de la fraction b) sous 15 mm de mercure:

fraction a') $130-170^\circ$ 8 g = diphénylméthane coloré en bleu
 fraction b') $170-180^\circ$ 8 g = bleu intense
 fraction c') résidu 3 g = soufre + tétraphényléthylène.

Distillation de la fraction b') sous 1 mm de mercure:
 fraction a'') $T < 138^\circ$. 2 g = diphénylméthane fortement coloré en bleu; fraction b'') $138-142^\circ$ 3 g = $\varphi_2CH_2 + \varphi_2C = S$ (environ 66 %); fraction c'') résidu 3 g = soufre + tétraphényléthylène.

2° Combinaison avec l'hydroxylamine:

Les deux solutions:

{ fraction b'') ... 1 g	{ chlor ^{te} d'hydroxylamine 1,25 g
{ alcool à 95° ... 8 ml	
	{ eau 5 ml

sont mélangées puis chauffées à reflux au B.M. pendant 2 h.

La couche organique huileuse est alors disparue; le mélange est versé dans 125 ml d'eau et acidifié par 2 ml d'acide acétique: il se dégage du SH_2 et un précipité se forme. Après séjour d'une nuit en glacière, il est récolté: $p = 0,75$ g. Par cristallisation dans de l'alcool à 95° chaud = 0,5 g de cristaux, $F = 140^\circ$, = oxime de la benzophénone (épreuve du mélange).

3° Action de la potasse alcoolique:

1 g de la fraction b'') est traité par 20 ml de potasse alcoolique à 10 %. La décoloration est totale après 5 mn d'ébullition à reflux. Le liquide est coloré en jaune et tient en suspension des gouttelettes huileuses. Par acidification se produisent un trouble (S) et un dégagement de SH_2 . Les produits organiques sont extraits à l'éther: les solutions étherées, séchées sur Cl_2Ca et évaporées laissent un résidu huileux épais [$\varphi_2C = O$ + un peu de φ_2CH_2 (odeur)]. Par entraînement à la vapeur d'eau, le diphénylméthane est éliminé et le résidu recueilli, ne cristallisant qu'après un séjour de quatre jours en glacière, est enfin recristallisé dans un peu d'alcool:

$F = 47-48^\circ$ = benzophénone; $p = 0,30$ g.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. BASSET, E. N. THORNE et C. L. YOUNG, *J. Chem. Soc. London*, 1949, 85-87.
- (2) R. W. BOST et B. O. COSBY, *J. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1404.
- (3) R. CONNOR *Organic sulfur compounds*, in *Organic Chemistry*, par H. GILMAN, John Wiley and sons, inc., éd. N.Y., 2^e éd. 1942, 928.
- (4) H. FINKELSTEIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1910, 43, 1534.
- (5) L. GATTERMAN et H. SCHULZE, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1896, 29, 2944.
- (6) C. GRAEBE et V. MANTZ B., *Ann.* 1896, 290, 246.
- (7) J. F. NORRIS *J. am. chem. Soc.*, 1916, 38, 707.
- (8) J. F. NORRIS, R. THOMAS et B. M. BROWN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1910, 43, 2950.
- (9) H. F. SCHAEFFER, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 1950, 59, 153-154.
- (10) A. SCHÖNBERG et coll. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1925, 58, 1793.
- (11) A. SCHÖNBERG et A. MOSTAFA, *J. Chem. Soc. London*, 1943, 275-276.
- (12) H. STAUDINGER et H. FREUDENBERGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1928, 61, 1576, 1583.
- (13) SZPERL et WIERUSZ-KOWALSKI, *Chem. Zent.* 1918, II, 908.
- (14) O. WALLACH, *Ann.*, 1890, 259, 303; *D.R.P.* 57.963.
- (15) H. WUYTS, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1903, 36, 864.
- (16) J. H. ZIEGLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1888, 21, 780.

Formation éventuelle de diphénylméthanethiol.

A. — Rappels bibliographiques.

Le diphenylmethanethiol, benzhydrylmercaptan ou thio-benzhydrol, $\varphi_2\text{CH} - \text{SH}$ a été préparé depuis longtemps par des procédés divers :

1° A côté du disulfure de dibenzhydryle par action du pentasulfure de phosphore sur le benzhydrol (I); il est d'ailleurs réputé inconnu à l'état pur.

2° Par action de l'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique de diphényldiazométhane (7); il est décrit cette fois comme une huile jaunâtre, d'odeur désagréable, $E_b_{1,2} = 128-130^\circ$.

3° Par hydrogénation de la thiobenzophénone, en milieu neutre, au moyen de l'amalgame d'aluminium (6).

⁴⁰ Enfin par application de l'excellente méthode à la thiourée (4), à partir du diphénylchlorométhane (2); il est alors obtenu sous forme d'un liquide coloré en bleu pâle par des traces de thiobenzophénone, $E_{b_{1.5}} = 135^{\circ}$ (Rdt = 85 %).

Nous avons appliqué cette dernière technique au diphenylbromométhane: le rendement, excellent, atteint 90 % de la théorie. Par distillation sous 10 mm. de mercure, ($E_{b_{10}} = 165^\circ$), le liquide distille effectivement coloré en bleu par de la thiobenzophénone. Cette coloration disparaît après quelques heures et il demeure un liquide incolore d'odeur extrêmement désagréable et persistante. Distillé de nouveau sous 10 mm. de mercure, il acquiert encore une teinte bleue qui disparaît à la conservation.

Par contre, un fractionnement sous vide plus profond (0,5 mm de mercure) fournit, entre 134 et 135°, un liquide très réfringent, rigoureusement incolore; aucun bleuissement n'est décelable au cours de cette opération.

B. — Considérations générales.

Le travail expérimental entrepris à présent a pour but d'établir le passage du diphenylméthane à la thiobenzophénone. Nous partons de l'hypothèse que le soufre transforme en tout premier lieu le diphenylméthane en diphenylméthanethiol. Sous l'action déshydrogénante du soufre en excès, ce dernier conduit, soit au disulfure, soit à un polysulfure de dibenzhydryle :



la décomposition thermique ultérieure du di ou polysulfure fournissant de la thiobenzophénone. Quoiqu'il en soit de la richesse en soufre du sulfure intermédiaire, un tel mécanisme se traduit par la *formation de une molécule de SH_2 pour 2 molécules de diphenylméthanethiol* en expérience. C'est ce fait qui est pris comme critère pour définir avant

toute chose si le diphénylméthanethiol *peut* réagir comme prévu lorsqu'il est traité dans les conditions expérimentales définies pour la réaction soufre/diphénylméthane. Mais avant de procéder à cette vérification, il convient de faire deux remarques :

1° Anticipant sur les conclusions, il faut préciser que, dans la suite des réactions conduisant du diphenylméthane au tétraphényléthylène, c'est uniquement au cours de l'étape diphenylméthane-thiobenzophénone que la genèse de SH₂ peut être localisée.

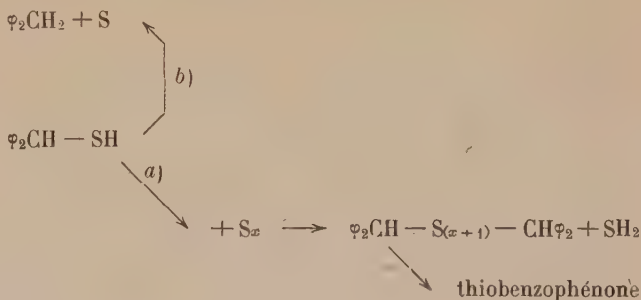
²⁰ Une observation de STAUDINGER et FREUDENBERGER (6) mentionne que le diphenylméthanethiol, par simple chauffage, se décompose en diphenylméthane et soufre:



Par suite, le diphenylméthanethiol, dès sa formation, se trouverait sollicité par deux réactions :

a) déshydrogénation par le soufre en excès, donc évolution vers la thiobenzophénone;

b) décomposition selon STAUDINGER et FREUDENBERGER avec retour aux produits de départ.



C. — Action du soufre sur le diphénylméthanethiol.

A 250°, les résultats ne sont pas nets : l'action du soufre sur le diphenylméthane, qui ne se développe qu'au-dessus de 200°, prend trop d'importance et masque tout.

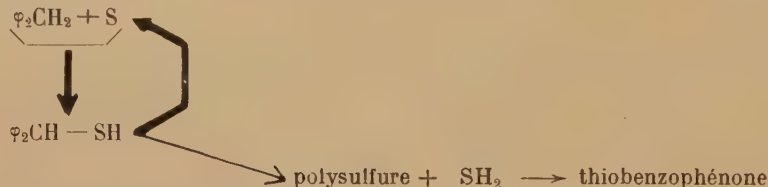
Du diphenylméthanethiol pur est donc chauffé à 200° avec un excès de soufre ($0,01 \text{ mol}_2 \text{ CH} - \text{SH} + 0,015 \text{ at S}$). Le dégagement de SH_2 atteint à peine 25 % de ce que laisserait prévoir l'équation *a*) (courbe I), soit presque pas plus que le thiol chauffé sans soufre à la même température (courbe II).

Parallèlement, la quantité de thiobenzophénone formée

(appréciable *grosso-modo* d'après la coloration) paraît assez faible.

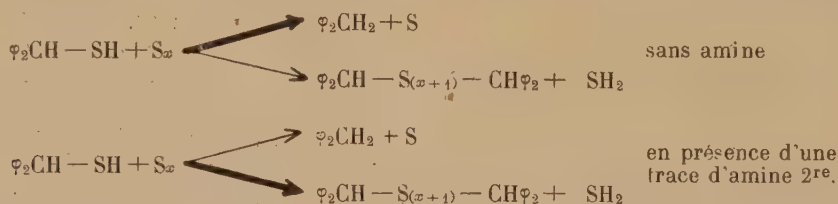
Après 1/4 d'heure de chauffage, le mélange renferme un peu de thiobenzophénone, beaucoup de diphenylméthane et de soufre.

Tout se passe comme si la réaction *b*) était largement prépondérante (75 %). En indiquant par l'épaisseur des flèches les importances relatives des réactions *a*) et *b*), les premiers pas de la réaction soufre/diphenylméthane peuvent être figurés par le schéma :



Résultat assez peu favorable à l'hypothèse de départ, mais qui n'acquiert toute sa valeur qu'à la suite d'une autre série d'essais.

KING et Mc MILLAN (3), lors d'une étude sur la réaction de Willgerodt, ont mis en évidence une action catalytique



favorable des amines secondaires sur la déshydrogénation de certains thiols par le soufre.

Nous avons recherché s'il en allait de même avec le diphenylméthanethiol pour deux raisons :

1^o Utilisation d'une telle action pour l'étude en cours.

2^o Justification de la sensibilité de certains échantillons de thiol, incomplètement purifiés, à l'action déshydrogénante du soufre. Préparés par la méthode à la thiourée, ils donnent lieu, en moins de 10 mn, quand ils sont traités par un excès de soufre à 200°, à un dégagement de SH₂ beaucoup plus important que le thiol *pur* (courbe IV), pouvant même correspondre à une réaction *a*) intégrale (courbe III). Nous pensons qu'un tel comportement peut être attribué à la présence d'impuretés azotées formées lors de l'hydrolyse du sel d'isothiuronium, premier stade de la synthèse du thiol.

Deux expériences mettent en évidence une telle action vis-à-vis du diphenylméthanethiol :

1^o Un mélange de thiol et de soufre ne dégage pas à froid de quantité notable de SH₂ (à peine léger jaunissement d'un papier au plombite de sodium).

L'addition d'une trace de pipéridine ou de morpholine (environ 5‰) entraîne un dégagement de SH₂ assez important pour que le mélange mousse abondamment.

2^o Un thiol pur qui, à 200°, et *a fortiori* à 100°, ne donne

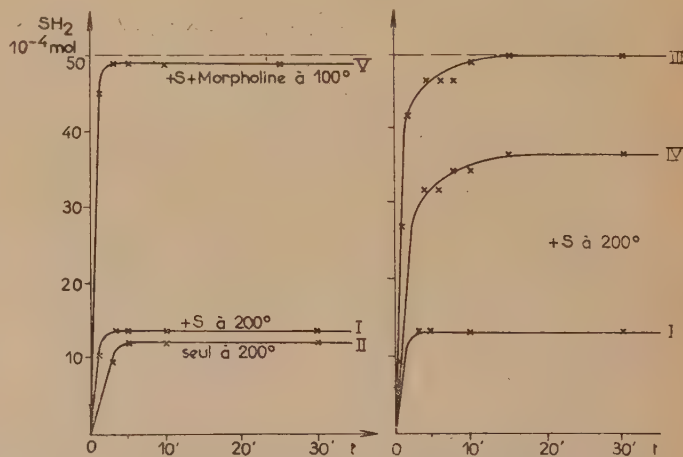
lieu, sous l'action du soufre, qu'à un dégagement limité de SH₂, en fournit dès 100° la quantité quasi-théorique que laisse prévoir la réaction *a*), après addition d'amine (5‰) (courbe V).

Il est à noter que nous n'avons pu isoler d'un tel mélange la moindre quantité de disulfure de dibenzhydryle, mais seulement un liquide visqueux, incristallisable, décomposable par chauffage en thiobenzophénone, diphenylméthane et soufre, mélange probable de divers polysulfures de dibenzhydryle.

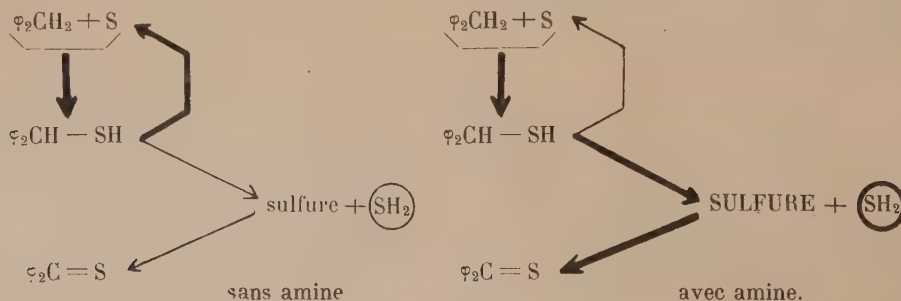
D. — Utilisation de ces résultats.

Des derniers faits ci-dessus, il résulte que le comportement du diphenylméthanethiol, chauffé en présence d'un excès de soufre, peut se représenter schématiquement par :

Dès lors, si le diphenylméthane est traité par du soufre, en l'absence ou en présence d'une trace d'amine, et si

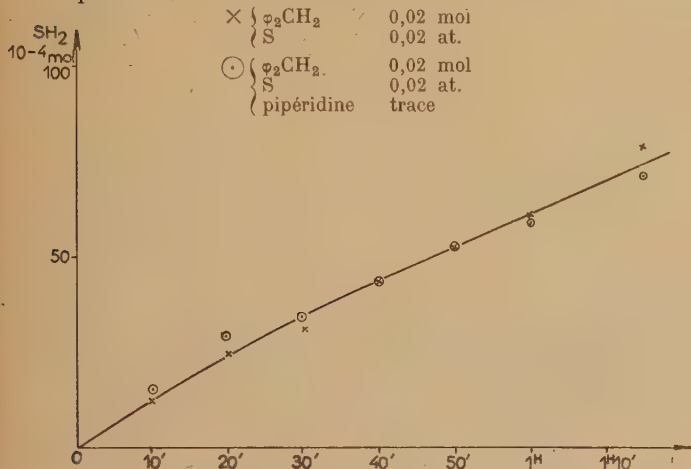


le diphenylméthanethiol est bien le premier terme de la réaction, on peut écrire :



En d'autres termes, le dégagement de SH_2 doit, au moins au départ, être beaucoup augmenté en présence d'une trace d'amine.

Par chauffage de une heure à 230° , deux mélanges identiques de diphénylméthane et soufre (0,02 mol + 0,02 at.) avec ou sans catalyseur, donnent deux courbes de dégagement de SH_2 superposables, aux erreurs expérimentales près.



Ce résultat tend à écarter l'intervention possible du diphénylméthanethiol pour passer du diphénylméthane à la thiobenzophénone.

Le problème posé au départ, à savoir : établir la preuve que le diphénylméthanethiol *peut* intervenir et intervient effectivement dans l'élaboration de la thiobenzophénone, se trouve renversé. Il faut prouver que le thiol *n'intervient pas* dans la genèse de la thiobenzophénone.

E. — Preuve de la non-intervention du thiol.

Si le diphénylméthanethiol est le précurseur de la thiobenzophénone et que, par un artifice quelconque, il puisse être bloqué dès sa formation, la thione ne doit plus pouvoir prendre naissance. Le phénomène est facile à suivre puisque la coloration intense de cette dernière est un test des plus sensible pour constater sa présence.

Pour éliminer de la réaction le diphénylméthanethiol éventuellement formé nous avons utilisé le chlorure mercurique et l'acétate de plomb qui, tous deux, sont notablement solubles dans le diphénylméthane chaud.

Pour que la démonstration puisse être concluante, nous avons d'abord vérifié que :

1° Les thiolates métalliques se forment bien au sein d'une solution diphénylméthanique.

Une solution chaude ($130-140^\circ$) de Cl_2Hg dans du diphénylméthane, additionnée de II gouttes de diphénylméthanethiol laisse précipiter un produit blanc

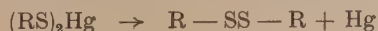


Le même essai avec l'acétate de plomb conduit à un thiolate jaune.

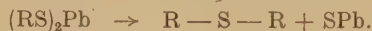
Dans les solutions surnageantes il ne reste pas de thiol décelable (décoloration d'iode après dilution dans de l'alcool).

2° Les thiolates formés ne se décomposent pas à la température d'ébullition du diphénylméthane ($\approx 250^\circ$) en fournissant de la thiobenzophénone.

En effet, OTTO (5) a montré que certains dérivés mercuriques de thiols (en particulier de l'éthanethiol) se décomposent vers $190-200^\circ$ en mercure métallique et disulfures :



et les dérivés plombiques en sulfure de plomb et monosulfures :



Avec les dérivés du diphénylméthanethiol, une telle décomposition entraînerait la formation de di et mono sulfures de dibenzhydryle respectivement décomposables au-dessus de 150 et 250° en diphénylméthane et thiobenzophénone. Un blocage effectif du thiol éventuellement formé n'empêcherait donc pas la genèse de thiobenzophénone, ce qui retirerait toute valeur à la démonstration.

Le dérivé mercurique du diphénylméthanethiol en suspension dans du diphénylméthane (ou formé au sein même de la solution par addition de thiol) ne subit, après $1/4$ d'heure d'ébullition, qu'une décomposition partielle avec noircissement (Hg ou SHg) mais sans apparition de coloration bleue dans la liqueur surnageante.

Le dérivé plombique, traité dans les mêmes conditions, ne donne lieu qu'à la formation d'un précipité noir (SPb), sans aucun bleuissement du liquide.

Par contre, du diphénylméthane bouillant, additionné de II gouttes de diphénylméthanethiol, bleuit immédiatement.

Il en résulte qu'en portant à l'ébullition un mélange de diphénylméthane, de soufre et de chlorure mercurique ou d'acétate de plomb, s'il se forme du diphénylméthanethiol, nous sommes assurés qu'il sera soustrait dès sa formation au cours normal de son évolution aboutissant à la thiobenzophénone.

Les trois mélanges suivants :

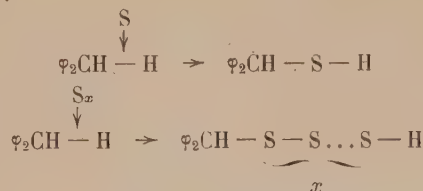
I	diphénylméthane	10 g	II	diphénylméthane	10 g
	soufre	1 g		soufre	1 g
		...		Cl_2Hg	1 g
III	diphénylméthane	10 g		diphénylméthane	10 g
	soufre	1 g		soufre	1 g
				$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	1 g

fournissent des résultats identiques : après une minute d'ébullition, tous trois sont colorés en bleu ; la seule différence notable est la suivante : en I s'observe un dégagement de SH_2 qui, en II et III, n'a pas lieu mais est remplacé par la précipitation de sulfures de mercure ou de plomb noirs. Après repos, les intensités des colorations bleues sont absolument comparables pour les trois liqueurs.

Tout ceci confirme ce que laissait prévoir le précédent paragraphe : sous l'action du soufre, le passage du diphénylméthane à la thiobenzophénone ne se fait pas par l'intermédiaire du diphénylméthanethiol.

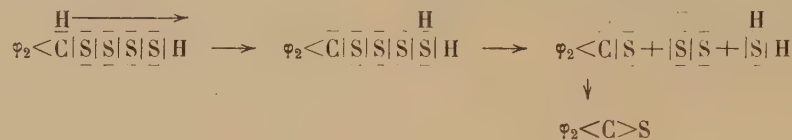
F. — Conclusion.

Il faut bien admettre, malgré ce résultat négatif, que la thiobenzophénone provient d'une intégration du soufre dans la molécule de diphénylméthane. Le diphénylméthanethiol résulterait d'un tel processus mettant en jeu un seul atome de soufre. Mais la molécule de soufre est octoatomique et, même à la température de 250° , rien ne justifie *a priori* sa scission en atomes isolés et seuls utilisés. Il est dès lors possible et même probable que ce ne soit pas un atome mais une molécule S_x ouverte ou un fragment S_x ($x \leq 8$) de cette molécule qui vienne s'insérer entre le carbone et un hydrogène méthaniques du diphénylméthane :



Nous ne pouvons espérer isoler ou même mettre en évidence une telle substance, mais on imagine facilement qu'elle soit très instable et capable de conduire directement à la thiobenzophénone avec libération de SH_2 : la chaîne

polysulfurée, riche en doublets célibataires, se prête à une prototropie du second hydrogène méthanique jusqu'à son extrémité, faisant apparaître un deuxième intermédiaire plus instable encore que le premier et dont une scission telle que la suivante est assez plausible :



Ceci n'est qu'une hypothèse; elle a au moins le mérite de donner un mécanisme raisonnable pour expliquer un fait expérimental que nous traduirons ultérieurement par le schéma global :



Par contre, un point reste dans l'ombre : comment le soufre peut-il s'insinuer entre le carbone et un hydrogène méthanique du diphenylméthane? Faut-il invoquer l'entrée en jeu d'ions, de radicaux libres...? Dans l'état actuel de cette étude, nous ne pensons pas qu'il soit possible

d'avancer d'arguments assez solides pour étayer une théorie quelconque. Il nous semble que, seule, une étude très serrée de l'action du soufre sur un grand nombre de diphenylméthanes très diversement substitués puisse apporter quelque lumière dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) C. ENGLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1878, **11**, 926.
- (2) M. M. KLENK, C. SUTER et S. ARCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3846-3850.
- (3) F. H. Mc MILLAN et J. A. KING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4143-4150.
- (4) *Organic syntheses*, John Wiley et Sons, Inc., New York, 1941, **21**, 36.
- (5) R. OTTO, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1880, **13**, 1289.
- (6) H. STAUDINGER et H. FREUDENBERGER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 1576-1583.
- (7) H. STAUDINGER et J. SIEGWART, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1916, **49**, 1920.

CHAPITRE III

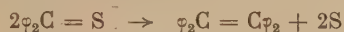
Mise en évidence d'une réaction
entre le diphénylméthane et la thiobenzophénone.

Le premier intermédiaire « saisissable » résultant de l'action du soufre sur le diphenylméthane est la thiobenzophénone. Peut-elle intervenir, et comment, dans la formation des produits de condensation qui se forment ultérieurement : tétraphényléthane et surtout tétraphényléthylène?

Diverses possibilités peuvent être envisagées :

1° Formation du tétraphényléthylène :

a) par décomposition thermique de la seule thiobenzophénone:



b) par une réaction avec le diphénylméthane telle que :



c), par déshydrogénation du tétraphényléthane :



2° Formation du tétraphényléthane :

Beaucoup moins facile à imaginer.

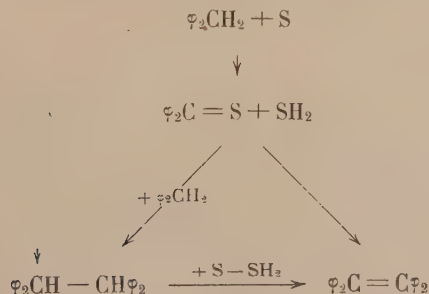
a) par une réaction entre diphénylméthane et thiobenzophénone, à déterminer;

b) par une déshydrogénation directe du diphenylméthane



ce qui est très peu vraisemblable étant donné l'apparition tardive du tétraphényléthane par rapport à la thione.

Le tableau ci-dessous résume ce qui précède :



Ces considérations nous entraînent à étudier parallèlement :

1° La décomposition thermique de la thiobenzophénone seule;

2° Son comportement en présence de diphenylméthane dans les mêmes conditions opératoires.

La comparaison de la nature et du rendement des produits formés dans les deux cas fixera peut-être le choix, tout au moins de la ou des *réactions principales* pouvant relier la thiobenzophénone et les produits plus condensés.

A. — Thiobenzophénone.

1. Préparation.

La thiobenzophénone peut être obtenue par diverses méthodes que nous rappelons rapidement :

1° À partir de la benzophénone par action de :

a) pentasulfure de phosphore à 130° sur la solution benzénique (en tube scellé) (2);

b) ClH et SH_2 gazeux sur la solution alcoolique (11):

2° A partir du diphényldichlorométhane par action de :

a) solution alcoolique de SK_2 (3);

b) solution alcoolique de SHK (4,11);

c). acide thioacétique (10);

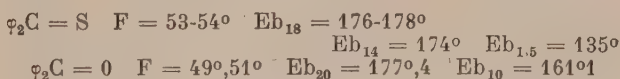
d) SH_2 vers 150° (dans 11);

3° A partir du benzophénone-anile par action de SH_2 (6).

4° Par décomposition thermique du mono ou du disulfure de dibenzhydryle (11, 12).

La plupart des auteurs de ces techniques ont insisté sur la difficulté d'obtention de la thio benzophénone pure et sur les précautions à observer pour éviter sa décomposition spontanée en benzophénone et soufre (travail en atmosphère inerte, conservation en ampoules scellées à l'obscurité).

En résumé, on peut dire que la thiobenzophénone obtenue par des techniques courantes est presque toujours souillée de benzophénone formée soit au cours même de la préparation ou de l'isolement, soit au cours de la conservation. Les constantes physiques très voisines des deux substances ne peuvent laisser espérer une séparation pratique efficace :



Tout au plus, par fractionnement très serré sous vide poussé, peut-on enrichir les fractions de queue en thione.

Nous avons retrouvé toutes ces difficultés au cours de nos tentatives de préparation de la thiobenzophénone. Disposant d'un procédé de dosage (4), nous les avons même éprouvées d'une façon plus précise que nos prédécesseurs dans cette voie qui n'appréciaient la pureté de leur produit que par le seul dosage global du soufre (méthode de Carius). Nous avons surtout eu recours aux méthodes citées précédemment aux rubriques 2° a) ou b), qui nous ont fourni des mélanges de benzophénone et de thiobenzophénone renfermant 70 à 80 % de cette dernière.

Cependant, à la réflexion, un échantillon de thiobenzophénone pure ne nous est pas indispensable. Le but poursuivi est de comparer, qualitativement et quantitativement, les produits formés par chauffage de la thiobenzophénone, seule ou en présence de diphenylméthane. Or, ainsi que nous le verrons par la suite, la décomposition thermique de la thione est ralentie par dilution dans un solvant inerte; la benzophénone, qui l'accompagne, peut parfaitement jouer ce rôle. Pour que les comparaisons que nous voulons faire soient valables, il convient même de tenir compte du facteur concentration en thiobenzophénone; en conséquence, les essais seront effectués parallèlement sur des mélanges

thiobenzophénone-benzophénone } ayant la même teneur
thiobenzophénone-diphenylméthane } en thione.

2. Décomposition thermique.

La thiobenzophénone se conserve mal: à l'état cristallisé, il est nécessaire de la maintenir sous atmosphère d'azote et à l'obscurité car la lumière elle-même provoque des altérations importantes, donnant en particulier naissance à du tétraphényltrithiolane (1).

Il n'est donc pas étonnant que la chaleur agisse assez vivement sur un tel corps pour le modifier profondément.

STAUDINGER et FREUDENBERGER (11) observent sa décomposition avec coloration brune par chauffage à 170-180°; des produits de la réaction ils isolent du tétraphényléthylène et du soufre mais notent qu'il se forme encore d'autres substances parmi lesquelles SH_2 . Ils rappellent aussi que Fritz MULLER, au cours de la préparation de thiobenzophénone par action de SH_2 sec sur le diphenyldichlorométhane à 150°, obtient du tétraphényléthylène et du soufre si la réaction est prolongée trop longtemps et à trop haute température.

SCHÖNBERG (9) signale également que, par chauffage à 290°, elle se décompose partiellement en tétraphényléthylène et soufre.

En bref, la thiobenzophénone subit toute une série de décompositions sous l'influence de la chaleur:

1° L'une d'entre elles, qui peut être prépondérante dans certaines conditions de température et de concentration, aboutit à la formation de tétraphényléthylène et de soufre et peut être schématisée par l'équation:



C'est la seule qui soit bien définie et à laquelle nous nous intéresserons.

2° D'autre, infiniment plus complexes, s'accompagnent de destructions profondes de la molécule et se traduisent par l'apparition de substances goudronneuses brunes, avec dégagement de SH_2 . Il est à remarquer que, dans certaines conditions de température et de concentration, elles peuvent absorber la majorité de la thiobenzophénone en expérience.

Si l'accord est établi sur ces résultats, personne ne mentionne l'importance que peut prendre la première de ces réactions. Nous étudierons ce problème, non dans son ensemble, mais en le limitant à certaines conditions expérimentales qui correspondent plus spécialement au cadre général de notre travail.

Les rendements en tétraphényléthylène et soufre ont été déterminés à partir de mélanges benzophénone/thiobenzophénone:

1° en fonction du temps de chauffage:

- a) à 230° pour un mélange à 54,1 % de thiobenzophénone
- b) à 270° — à 15 % —

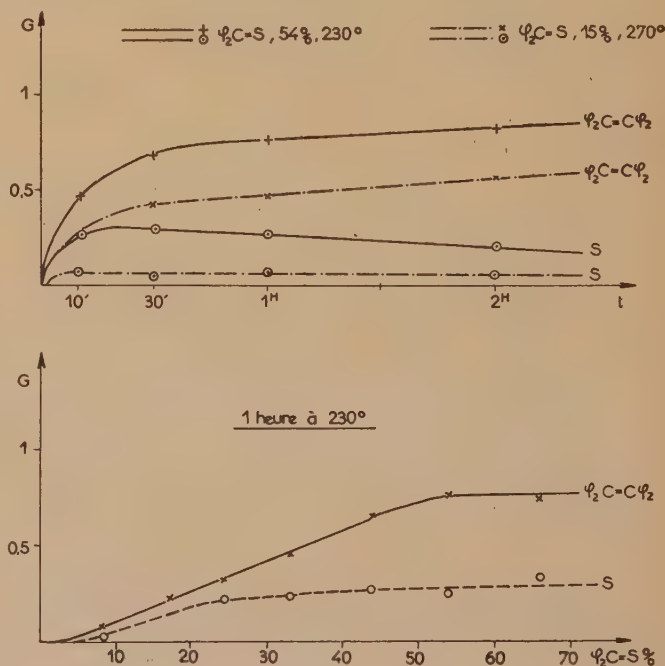
2° en fonction de la teneur en thiobenzophénone, les divers échantillons étant tous portés à 230° pendant une heure.

(le choix de ces conditions sera justifié ultérieurement).

Qualitativement il ne se forme que:

- a) du tétraphényléthylène;
- b) du soufre;
- c) des produits bruns, solubles dans l'éther;
- d) de l'hydrogène sulfuré, si la température est assez élevée (> 250°)

Quantitativement: les rendements en tétraphényléthylène et soufre sont résumés par les courbes suivantes (tous les résultats sont rapportés à 0,01 mol de thiobenzophénone: 1,98 g).



Il en ressort qu'en règle générale:

- a) le rendement en tétraphényléthylène croît avec la concentration en thione et décroît légèrement si la température s'élève;
- b) le rendement en soufre est fortement diminué lorsque la température augmente. Il est probable qu'il est alors consommé par les réactions secondaires génératrices d'impuretés brunes et d'hydrogène sulfuré;
- c) les impuretés se forment en proportion d'autant plus forte que la concentration en thione et la température sont plus élevées, l'influence de ce dernier facteur étant primordiale;
- d) il en va de même pour le dégagement d'hydrogène sulfuré.

B. — Réaction thiobenzophénone-diphénylméthane.

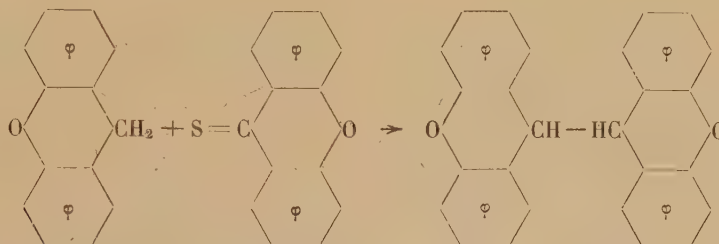
2. Les faits expérimentaux.

1. Rappels bibliographiques.

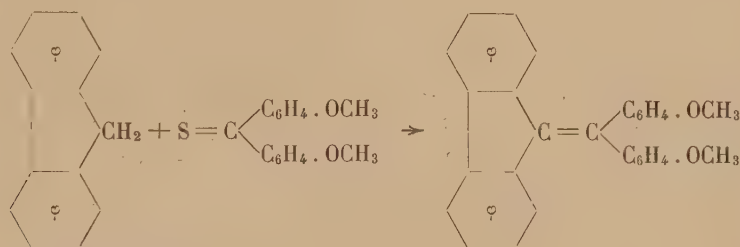
Nous nous proposons maintenant de rechercher si une réaction entre thiobenzophénone et diphénylméthane est susceptible de se produire vers 250°.

Si la littérature reste muette sur ce cas particulier, des réactions comparables ont été décrites :

1° Entre le xanthène et la xanthione (9), fournissant du dixanthyle, c'est-à-dire un composé du type tétraaryléthanique symétrique :



2° Entre le fluorène et la diméthoxy-4,4' thiobenzophénone (dianisylthione) (7) ; il faut toutefois noter que dans ce cas le produit obtenu, le dianisyl-méthylène-fluorène, est du type tétraaryléthylénique asymétrique :



Ces précédents paraissent favorables en raisonnant par analogie. Par contre, un travail de SCHÖNBERG (8) apporte un argument contraire ; il est relatif à la décomposition thermique du monosulfure de dibenzhydryle qui, chauffé 1/2 heure à 290°, se scinde en thiobenzophénone et diphénylméthane, ce dernier étant récupéré en quantité quasi-théorique (5,8 g au lieu de 5,9 g) par une technique soigneusement décrite ; dans le résidu de distillation du mélange réactionnel se trouve du tétraphényléthylène.

A première vue, ceci semble résoudre le problème : puisque le diphénylméthane provenant de la décomposition



est retrouvé à peu près intégralement après 1/2 heure de chauffage à 290° c'est qu'il ne réagit pas dans ces conditions avec la thiobenzophénone simultanément formée.

Pour l'instant, contentons-nous de noter deux lacunes dans ce mémoire :

a) la quantité de tétraphényléthylène qui a pris naissance n'est pas indiquée ;

b) la quantité de thiobenzophénone récupérée ne l'est pas davantage.

Ne tenant pas compte de ce travail dans l'immédiat, nous reviendrons ultérieurement sur les conclusions qu'il convient d'en tirer.

Une réaction est-elle décelable par chauffage d'un mélange équimoléculaire de diphénylméthane et de thiobenzophénone (à 54,1 % de thione) ?

1° Au-dessous de 200°, rien ne paraît se passer, en dehors d'une décomposition très lente de la thiobenzophénone (brunissement, formation de soufre et d'un peu de tétraphényléthylène après très long chauffage).

2° A 270° s'installe assez rapidement un dégagement abondant de SH_2 , le mélange brunit, et, après une heure de chauffage, la portion éthéro-insoluble des produits

formés est constituée à peu près uniquement de tétraphényléthylène fortement coloré en brun verdâtre par des impuretés difficiles à éliminer (2,40 g à partir de 0,01 mole chacun des réactifs).

Il est impossible de répartir ce résultat global entre plusieurs réactions très certainement superposées :

a) décomposition de la thiobenzophénone



b) action du soufre ainsi libéré sur le diphénylméthane



c) éventuellement



Un seul fait sera retenu : dans des conditions comparables, les quantités de tétraphényléthylène *brut* obtenues lors du chauffage de 0,01 mol de thiobenzophénone *avec* ou *sans* diphénylméthane sont respectivement de 2,40 g et 0,95 g.

L'accroissement de rendement dans le premier cas décèle une condensation qui ne se produit pas en l'absence du carbure.

3° L'étude est poursuivie à 230°, d'une part pour limiter au maximum les réactions secondaires (S sur diphénylméthane, formation d'impuretés), d'autre part pour réduire suffisamment la vitesse des phénomènes, afin de saisir, s'il y a lieu, les termes intermédiaires

a) après 4 h de chauffage, le mélange réactionnel renferme du tétraphényléthylène, du soufre, un excès de diphenylméthane et des traces de thiobenzophénone. Le dégagement de SH_2 n'apparaît qu'assez tardivement, au bout d'une heure;

b) après 5 mn de chauffage, le mélange final renferme un excès de thiobenzophénone et de diphenylméthane, un peu de soufre, du tétraphényléthane et du tétraphényléthylène, sans qu'il se soit dégagé de SH_2 .

Ces notions générales étant acquises, des essais ont été effectués, comparables à ceux pratiqués dans le cas de la thiobenzophénone : les rendements en tétraphényléthane, tétraphényléthylène et soufre ont été déterminés à partir de mélanges diphenylméthane/thiobenzophénone :

1° en fonction du temps de chauffage :

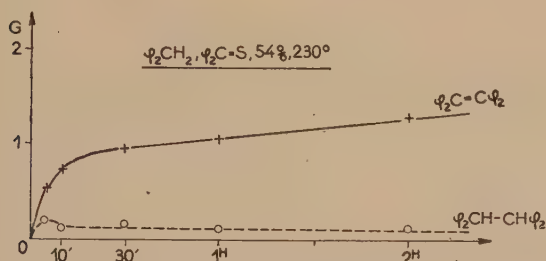
a) à 230° pour un mélange à 54,1 % dethione (équimol.)

b) à 270° — à 15 % —

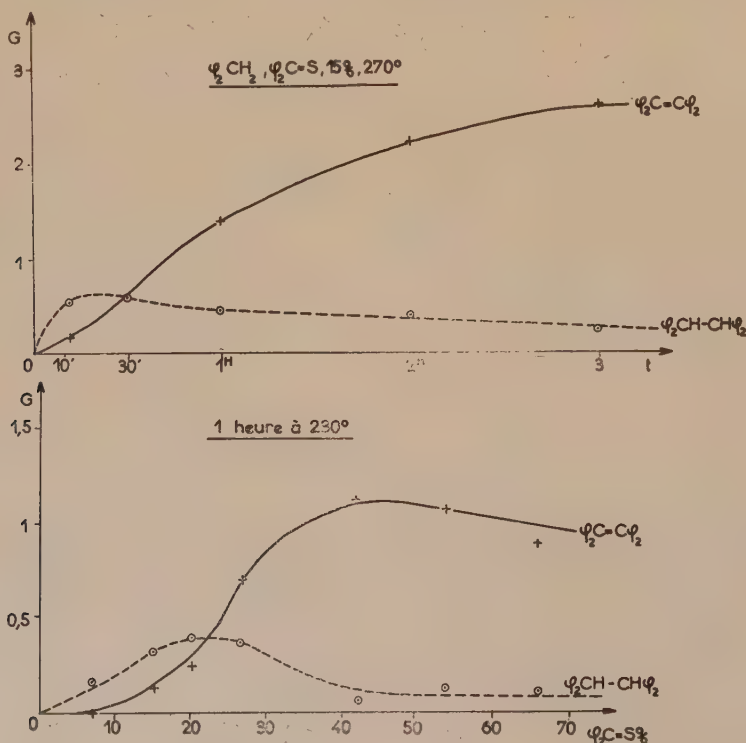
2° en fonction de la concentration en thione pour un chauffage d'une heure à 230° .

Qualitativement : les substances formées sont les mêmes que pour la thiobenzophénone seule, avec en plus du tétraphényléthane.

Quantitativement : les courbes suivantes résument les résultats enregistrés :



De cette étude peuvent être dégagés les faits suivants :



a) le tétraphényléthane apparaît très précocement méthane/thiobenzophénone correspondant à des propor-

pour diminuer ou même disparaître lorsque la réaction se prolonge. Sa formation est favorisée par l'abaissement de température et surtout par diminution de la concentration en thiobenzophénone;

b) le rendement en tétraphényléthylène est étroitement dépendant d'une augmentation et de la température et de la concentration en thione;

c) le rendement en soufre décroît très rapidement lorsque la température s'élève. Il est alors consommé par action directe sur le diphenylméthane; nous insisterons ultérieurement sur ce point;

d) les impuretés brunes apparaissent comme dans le cas de la thiobenzophénone, mais en proportion infiniment plus faible;

e) le dégagement de SH_2 , tardif et relativement modéré vers 230° , s'installe beaucoup plus rapidement et intensément à 270° .

C. — Conclusion.

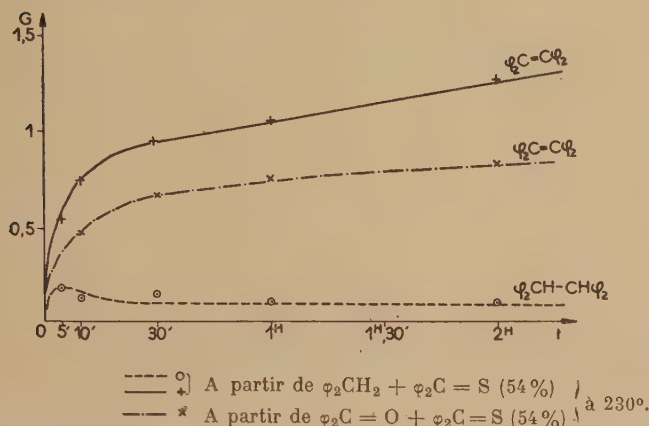
Quelles conclusion peut-on tirer de la comparaison des résultats expérimentaux obtenus au cours des deux paragraphes précédents?

Une différence d'ordre qualitatif est évidente au premier abord : le tétraphényléthane peut toujours être décelé parmi les produits engendrés par chauffage d'un mélange diphenylméthane/thiobenzophénone, jamais à partir d'un mélange benzophénone/thiobenzophénone. Il est dès lors incontestable que le tétraphényléthane provient d'une réaction entre diphenylméthane et thiobenzophénone.

En est-il de même pour le tétraphényléthylène? La réponse est beaucoup plus difficile à donner.

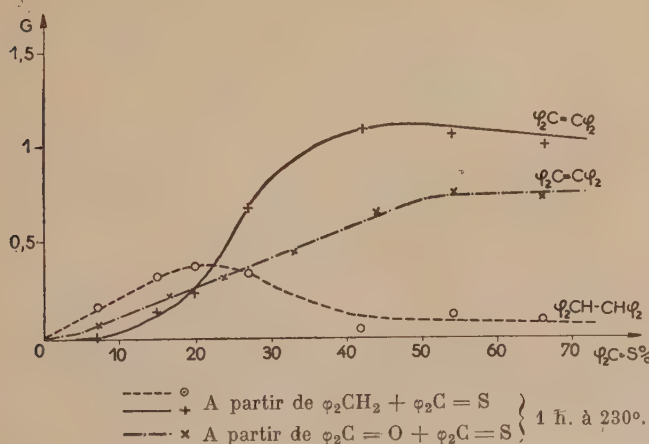
Sur la figure suivante sont portées les courbes de rendement en fonction du temps de chauffage à 230° à partir de mélanges benzophénone/thiobenzophénone et diphenyl-

tions équimoléculaires de ces deux derniers corps, soit à 54,1 % de thione :



Les rendements en tétraphényléthylène sont supérieurs en présence de diphénylméthane, mais trop peu cependant pour conclure. Il peut aussi bien provenir d'une simple décomposition de la thiobenzophénone que d'une réaction de cette dernière avec le diphénylméthane. Tout au plus, en interprétant « au mieux » les différences quantitatives, peut-on dire qu'en présence du carbure l'origine du produit est mixte : une partie au moins est le résultat d'une réaction thione/carbure.

La comparaison des rendements en fonction des concentrations en thiobenzophénone pour un chauffage standard de une heure à 230° met en évidence une dissociation un peu plus nette entre les deux cas étudiés :



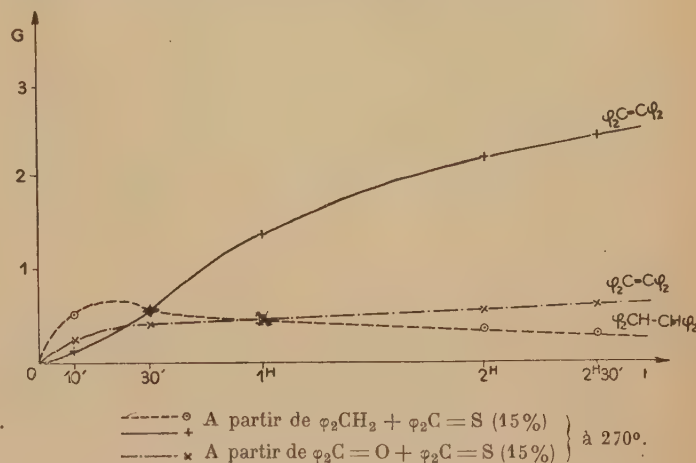
Etant donnée l'influence très marquée des facteurs concentration en thione et température, nous nous sommes placés dans des conditions aussi proches que possible de celles appliquées au cours de la réaction soufre/diphénylméthane, puisqu'aussi bien c'est cette dernière que nous visons à expliquer. Or, dans ce cas :

1° la température oscille autour de 270°;

2° la concentration en thiobenzophénone, d'après la coloration du mélange réactionnel, ne paraît jamais très élevée.

Ceci explique pourquoi nous avons étudié, au cours des deux paragraphes précédents, ce qui se passait par chauffage à 270° de mélanges ne renfermant que 15 % de thiobenzophénone. La figure ci-après donne simultanément les

résultats fournis par des mélanges benzophénone/thiobenzophénone et diphénylméthane/thiobenzophénone.



Les divergences sont cette fois extrêmement nettes :

1° D'ordre qualitatif : formation de tétraphényléthane seulement en présence de diphénylméthane. Ceci confirme notre première conclusion quant à l'origine de ce corps.

2° D'ordre quantitatif, au point de vue rendement en tétraphényléthylène. La seule décomposition de la thiobenzophénone suivant



est incapable de justifier la quantité de tétraphényléthylène obtenue en présence de diphénylméthane (à peine 20 % au bout de 3 h.).

Une remarque supplémentaire peut d'ailleurs être faite : en l'absence de diphénylméthane, le mélange brunit rapidement et intensément (après 30 mn de chauffage ne persiste plus aucune teinte bleue). Une partie importante de la thione subit une décomposition complexe en produits goudronneux; une faible part seulement est transformée en tétraphényléthylène, environ 25 % (il se forme 0,46 g de celui-ci pour un rendement théorique de 1,61 g = 0,05 mol).

Au contraire, en présence de diphénylméthane, le brunissement apparaît beaucoup plus lentement et est beaucoup moins fort. De plus, le rendement en tétraphényléthylène dépasse largement 1,61 g : 2,60 g au bout de 3 h. Nous reviendrons ultérieurement sur ce fait.

Quoi qu'il en soit, nous pensons être autorisé à conclure à la réalité d'une réaction entre diphénylméthane et thiobenzophénone. Qu'elle donne naissance à du tétraphényléthane, ceci est incontestable. Qu'elle soit également génératrice de tétraphényléthylène nous semble à présent très probable. A la lueur de la dernière série d'essais, la part que peut prendre la seule décomposition thermique de la thiobenzophénone à l'élaboration du tétraphényléthylène en présence de diphénylméthane paraît même assez réduite; sans la nier totalement, nous pensons qu'il est assez légitime de ne lui attribuer qu'un rôle très modeste et de la négliger devant la réaction principale : celle qui a lieu entre diphénylméthane et thiobenzophénone et dont l'étude plus approfondie va suivre.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. CAMPAIGNE et W. M. JR, BRADLEY REID, *J. Org. Chem.* 1947, 12, 807-814.
- (2) H. FINKELSTEIN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1910, 43, 1534.

- (3) L. GATTERMAN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1895, **28**, 2877.
 (4) R. C. MOREAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, 559.
 (5) *Organic syntheses* John WILEY et SONS, Inc., New York, 1931, **11**, 94.
 (6) *Organic Syntheses*, John WILEY et SONS, Inc., New York, 1941, **21**, 36.
 (7) A. SCHÖNBERG et coll., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1925, **58**, 1793.
 (8) A. SCHÖNBERG et Coll., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 2250.
 (9) A. SCHÖNBERG, O. SCHÜTZ, V. BRUCKENER et J. PETER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 2550.
 (10) A. SCHÖNBERG, O. SCHÜTZ et S. NICKEL, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 1379.
 (11) H. STAUDINGER et H. FREUDENBERGER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 1576-1583.
 (12) H. WYUTS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1903, **35**, 864.

CHAPITRE IV

Etude de la réaction entre diphénylméthane et thiobenzophénone.

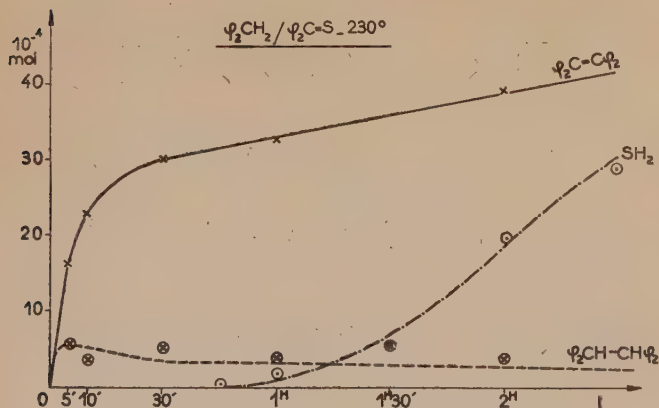
A. — Généralités.

Il nous a été possible de mettre en évidence une réaction entre diphénylméthane et thiobenzophénone, en particulier par chauffage à 270° d'un mélange renfermant 15 % de la thione, qui est génératrice de tétraphénylthane et de tétraphényléthylène.

Par chauffage à 230° d'un mélange équimoléculaire des deux réactifs, les mêmes produits sont formés mais, si l'origine du tétraphénylthane est évidente, celle du tétraphényléthylène n'est pas aussi strictement attribuable à la même réaction. Cependant, nous l'admettons encore dans ce cas.

Nous devons nous en tenir à ces dernières conditions expérimentales pour être gênés au minimum par les phénomènes secondaires surajoutés (notamment la réaction soufre/diphénylméthane) qui se développent considérablement dès que la température s'élève.

Ceci étant posé, nous reproduisons les résultats obtenus en fonction de la durée de chauffage à 230° d'un mélange équimoléculaire de diphénylméthane et de thiobenzophénone (0,01 = 100.10⁻⁴ mol de chaque) : les rendements en tétraphénylthane, tétraphényléthylène et SH₂ sont portés en 10⁻⁴ mol et non plus en grammes.



De cette expérience, nous retiendrons surtout que :

1° ce n'est qu'au début du chauffage que du tétraphénylthane est isolable, et alors sans dégagement de SH₂;

2° il n'y a aucune proportionnalité entre la quantité du tétraphényléthylène formé et celle de l'hydrogène sulfuré dégagé. Il est même remarquable que près des neuf dixièmes du tétraphényléthylène sont obtenus au

cours de la première heure sans qu'il y ait eu formation de SH₂.

Pour expliquer la genèse des produits de condensation, une réaction aussi simple que :



ne peut donc même pas être envisagée. Il faut trouver un processus conduisant au tétraphénylthane et au tétraphényléthylène sans production de SH₂.

B. — Hypothèse de mécanisme réactionnel.

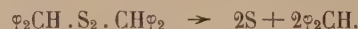
La température relativement élevée nécessaire au développement de la réaction nous fait *a priori* songer à l'intervention de radicaux libres.

Une telle hypothèse s'inspire d'ailleurs de deux publications établissant :

1° que tétraphénylthane et tétraphényléthylène peuvent se former à température élevée suivant un tel processus ;

2° que le diphénylméthane et la benzophénone, qui est raisonnablement assez comparable à son analogue soufre, peuvent, dans certaines conditions, réagir l'un sur l'autre, ce qui s'interprète au mieux par un mécanisme radicalaire.

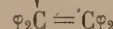
1° BERGMANN et FUJISE (2), au cours d'une étude générale de la décomposition thermique des disulfures du type R₂CH.S₂.CHR₂ obtiennent, par chauffage prolongé du disulfure de dibenzhydryle à température assez élevée, du tétraphénylthane et du tétraphényléthylène. D'après eux, cette pyrolyse du disulfure a pour premier effet de le scinder en soufre et radicaux diphénylméthyle :



Ces radicaux peuvent alors :

a) s'unir en tétraphénylthane ;

b) subir une « dismutation » conduisant au diphénylméthane et à des radicaux diphénylméthylène qui sont à l'origine du tétraphényléthylène :



2° PATTERNO et CHIEFFI (11), par exposition aux rayons solaires ou ultraviolets d'un mélange de diphenylméthane et de benzophénone, obtiennent du tétraphényléthanol :



BERGMANN et FUJISE (2) ont précisé ce qui se passe : il y a, par activation photochimique, « dismutation » entre les deux réactifs, ce qui aboutit à la formation de deux catégories de radicaux libres :



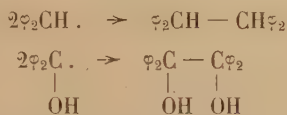
Ceux-ci peuvent alors s'unir :

a) asymétriquement en tétraphényléthanol



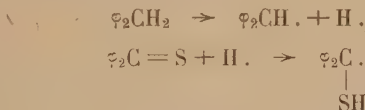
ce qui est presque exclusivement réalisé dans les expériences de PATTERNO et CHIEFFI ;

b) symétriquement, chacun des radicaux donnant respectivement naissance au tétraphényléthane et au benzopinacol



ce qui a lieu lorsque les radicaux aryles du carbure et de la cétone sont différents (2).

Admettant alors un parallélisme réactionnel entre benzophénone et thiobenzophénone opposées au diphenylméthane, la réaction que nous étudions peut s'interpréter par la formation première, à la suite d'une activation, thermochimique cette fois, de deux sortes de radicaux libres :



a) Leur union asymétrique engendre du tétraphényl-1, 1,



2, 2 éthanethiol-1 dont la désulfhydratation, *a priori* possible, conduirait au tétraphényléthylène



Un tel processus intervenant seul cadre d'ailleurs mal avec les faits expérimentaux car :

il ne justifie pas l'apparition de tétraphényléthane ; il fournit du tétraphényléthylène avec une quantité équimoléculaire de SH_2 .

b) Dans l'éventualité de condensations symétriques, seule l'évolution des radicaux diphenylméthyle est en accord avec l'expérience : leur union conduit au tétraphényléthane



une « dismutation » selon BERGMANN et FUJISE aboutit au

tétraphényléthylène et au diphenylméthane



et tout ceci sans genèse de SH_2 .

Par contre, les radicaux $\varphi_2\text{C} \cdot$, qui se forment nécessaire-

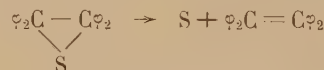
ment en même temps que les radicaux diphenylméthyle, viennent tout perturber. En effet, on ne peut guère imaginer avec vraisemblance une autre évolution que la suivante : union en tétraphényléthanedithiol



désulfhydratation de celui-ci, rappelant la déshydratation des α -glycols, en sulfure de tétraphényléthylène



Ce dernier est connu (13, 14, 15) et décomposable quantitativement dès 175° en tétraphényléthylène et soufre (15)



soit globalement :



d'où dégagement de SH_2 dès le début de la réaction.

De plus, la disparition assez rapide du tétraphényléthane peut être attribuée *a priori* à une réaction telle que :

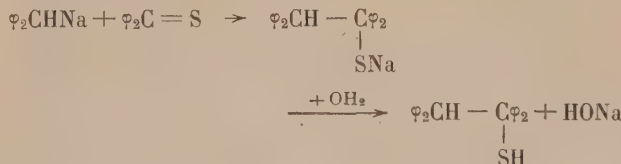


ce qui aggrave encore le désaccord. Un schéma d'ensemble (voir p. suivante) le met plus nettement en évidence.

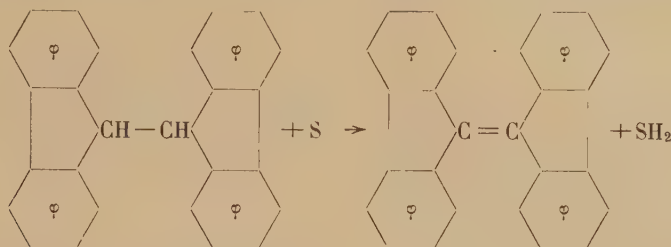
Ceci nous invite donc à rejeter la possibilité d'un tel mécanisme, incapable de conduire au tétraphényléthane et au tétraphényléthylène sans formation de SH_2 , à moins que le comportement des « intermédiaires » envisagés (tétraphényléthanethiol, tétraphényléthanedithiol-1,2) ne soit tout autre que celui que nous imaginons dans les conditions opératoires définies pour notre expérimentation. Il n'est donc pas possible de conclure honnêtement sans un complément d'information sur ces substances.

C — Tétraphényléthanethiol.

Un seul mémoire en fait état : BERGMANN et WAGENBERG (3) l'obtiennent par action du diphenylméthyl-sodium sur la thiobenzophénone :



à 300-320° (7); encore faut-il noter que les auteurs déclarent avoir obtenu un très mauvais rendement et ne pas avoir poursuivi l'expérimentation :



Nous avons voulu vérifier si le tétraphénylthane était effectivement déshydrogéné en tétraphényléthylène par le soufre et surtout préciser les modalités d'une telle réaction.

Pour cela, il nous a d'abord fallu préparer la matière première. Un certain nombre de procédés classiques ne nous ayant fourni que des résultats quantitativement médiocres, nous l'avons obtenu avec un rendement satisfaisant (60 %) par application d'une technique de Buu Hoi et HôAN (4) : action du fer réduit par l'hydrogène sur le diphenylbromométhane en milieu aqueux à 80-90°.

2° Action du soufre.

Voulant vérifier une réaction représentée par l'équation



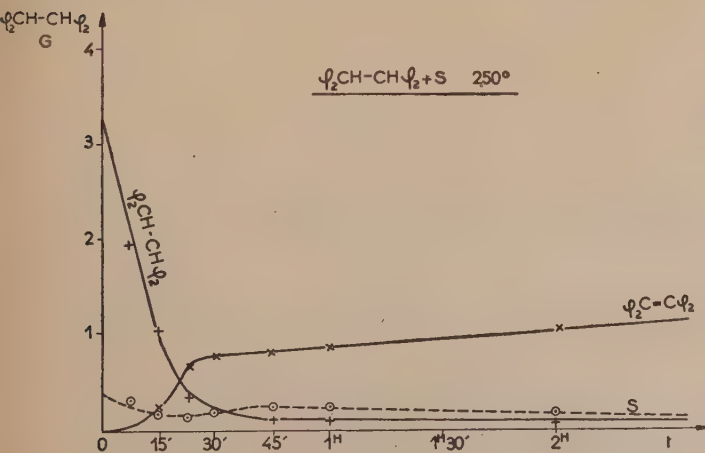
nous avons chauffé un mélange ne renfermant qu'un léger excès de soufre par rapport aux quantités théoriques ci-dessus : tétraphénylthane 0,01 mol, soufre 0,0125 atome. A 230°, température primitivement choisie, la réaction paraissant assez lente, nous avons finalement adopté 250°.

Si l'opération est suffisamment prolongée (plus de 2 h), il se forme du tétraphényléthylène et de l'hydrogène sulfuré; mais il faut noter que :

1° très vite, en quelques secondes, le liquide se colore en bleu;

2° le mélange réactionnel final contient du diphenylméthane;

3° en ne chauffant que quelques minutes, il est possible de mettre en évidence, à côté d'un excès de tétraphénylthane et de soufre n'ayant pas réagi, la présence de diphenylméthane et de thiobenzophénone.



Il semble donc que l'ensemble ne puisse être formulé aussi simplement qu'il l'a été fait ci-dessus. Une étude des quantités de quelques substances présentes dans le mélange

en fonction de la durée de chauffage vient renforcer cette opinion.

L'examen de ces courbes met en relief :

1° une disparition assez rapide du tétraphénylthane, qui n'est pas du tout remplacé par une quantité correspondante de tétraphényléthylène;

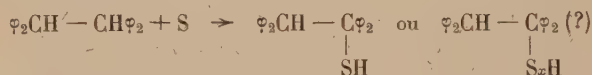
2° une apparition progressive de tétraphényléthylène qui rappelle assez bien ce que l'on obtient à partir d'un mélange équimoléculaire de diphenylméthane et de thiobenzophénone, quoiqu'avec un certain décalage dans le temps, coïncidant *grosso-modo* avec la disparition massive du tétraphénylthane;

3° des rendements en tétraphényléthylène et SH_2 très inférieurs à ceux auxquels conduirait la simple déshydrogénation du tétraphénylthane.

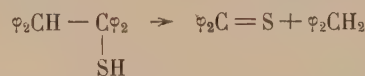
3° Interprétation.

Tout ces faits nous conduisent à proposer le mécanisme suivant pour expliquer l'action du soufre sur le tétraphénylthane :

1° Sulfuration du tétraphénylthane en tétraphényléthanethiol :



2° Décomposition thermique en thiobenzophénone et diphenylméthane :



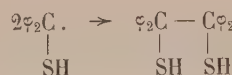
3° Réaction « secondaire » entre ces derniers, conduisant au tétraphényléthylène puis à SH_2 (accessoirement).

Tous les résultats expérimentaux sont ainsi justifiés correctement. La preuve définitive consisterait à isoler le tétraphényléthanethiol intermédiaire : mais ceci n'est pas possible puisque nous avons vu qu'il se décompose dès 175° et que nous travaillons vers 250°.

E. — Tétraphényl-1,1,2,2 éthanedithiol-1,2.

1° Essai de préparation.

Nous avons envisagé la formation, au cours de la réaction diphenylméthane/thiobenzophénone, d'un benzopinacol sulfuré résultant de l'union de deux radicaux $\varphi_2\text{C}$.



SH

Nous n'avons trouvé aucune mention de ce corps dans la littérature. Plusieurs voies s'offrent pour le synthétiser :

1° Procédés parallèles à ceux mis en œuvre pour la préparation du dérivé oxygéné correspondant, le benzopinacol, en substituant la thiobenzophénone à la benzophénone :

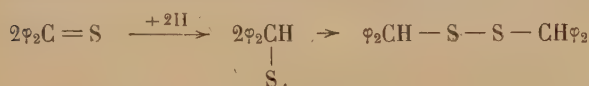
a) Hydrogénation de la thiobenzophénone par le zinc et l'acide acétique (cf. 17) :

La coloration bleue de la thiobenzophénone disparaît, mais relativement lentement. Du mélange peuvent être isolés comme produits principaux de la réaction un peu de disulfure de dibenzhydryle et du diphenylméthanethiol.

Il y a bien eu hydrogénation de la thiobenzophénone comme pour la benzophénone, mais alors que chez cette dernière elle porte sur l'atome d'oxygène

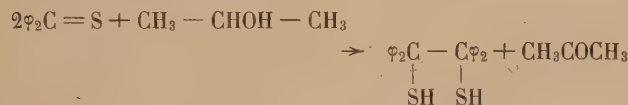


il faut convenir que dans le cas de la thiobenzophénone l'hydrogène se fixe, non sur le soufre, mais sur le carbone



Une hydrogénation du disulfure ainsi formé conduit ultérieurement au thiol.

b) Hydrogénation photochimique de la thiobenzophénone par l'isopropanol (cf. 10) :



L'opération est conduite exactement comme à partir de la benzophénone.

Une première remarque s'impose immédiatement : alors que l'obtention du benzopinacol est à peu près complète en 8 jours d'exposition aux rayons solaires à partir de la benzophénone, la réaction à partir de la thiobenzophénone ne paraît à peu près terminée (décoloration) qu'au bout de 1 mois 1/2.

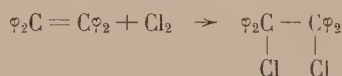
L'apparition des premiers cristaux, qui ne requiert que 5-6 h d'exposition dans le cas de la benzophénone, nécessite une quinzaine de jours dans celui de la thione. Nous retrouvons bien là la difficulté d'activation photochimique de cette dernière signalée précédemment.

Les cristaux recueillis sont lavés à l'éther dans lequel ils sont très peu solubles. Dissous dans du benzène, ils en sont précipités par addition d'alcool. Ils fondent à 151-152° en un liquide qui bleuit rapidement : il s'agit là encore de disulfure de dibenzhydryle (pas de dépression du P.F. par mélange). L'hydrogénation ne conduit pas au thiopinacol espéré mais se poursuit comme l'hydrogénation chimique.

2° Autres procédés :

a) Substitution de deux groupes sulfhydryle aux deux atomes de chlore du tétraphényldichloréthane symétrique :

Le produit de départ est obtenu quasi quantitativement par passage d'un courant de chlore dans une solution tétrachlorocarbonique de tétraphényléthylène (1, 6, 8, 9)

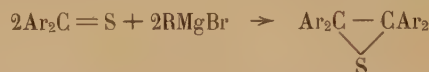


Mais une difficulté surgit : la très faible solubilité de ce

composé dans l'alcool, même à chaud. Les essais effectués avec une solution alcoolique de SHK ne nous ont donné aucun résultat.

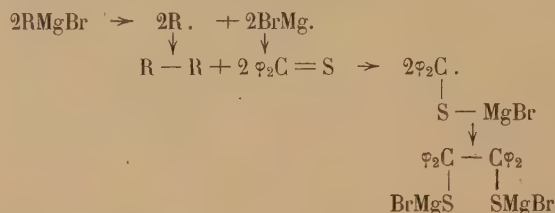
b) Action d'un organo-magnésien mixte sur la thiobenzophénone :

SCHÖNBERG (12) a publié déjà le résultat auquel conduit l'action d'un organo-magnésien (bromure de phényl ou d' α -naphtyl-magnésium) sur une thione, par exemple la diméthoxy-4-4' thiobenzophénone :

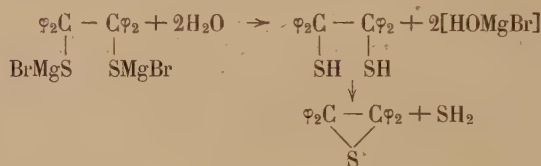


Avec certaines thiones, les sulfures de tétra-aryléthylènes obtenus sont instables et se désulfurent en tétra-aryléthylènes.

L'obtention de ces sulfures ne se conçoit qu'en considérant des réactions entre « radicaux libres » :



Cette dernière substance doit effectivement fournir le thiobenzopinacol cherché par hydrolyse, mais il semble qu'il soit instable et perde immédiatement SH_2 :



Nous n'avons pas vu signaler qu'il y ait dégagement de SH_2 au cours de cette réaction ; nous avons repris l'action du bromure d' α -naphtylmagnésium sur la thiobenzophénone il y a effectivement formation de SH_2 lors de l'hydrolyse ; par contre, le rendement en sulfure est très faible.

A la suite de tous ces essais négatifs, on peut donc conclure que le thiobenzopinacol, instable à la température ordinaire, ne peut être préparé. En tous cas, même s'il se forme dans la réaction diphenylméthane/thiobenzophénone, il évolue bien comme nous l'imaginions.

F. — Conclusions.

Le schéma d'ensemble que nous avons établi se trouve quelque peu modifié et devient (voir ci-contre).

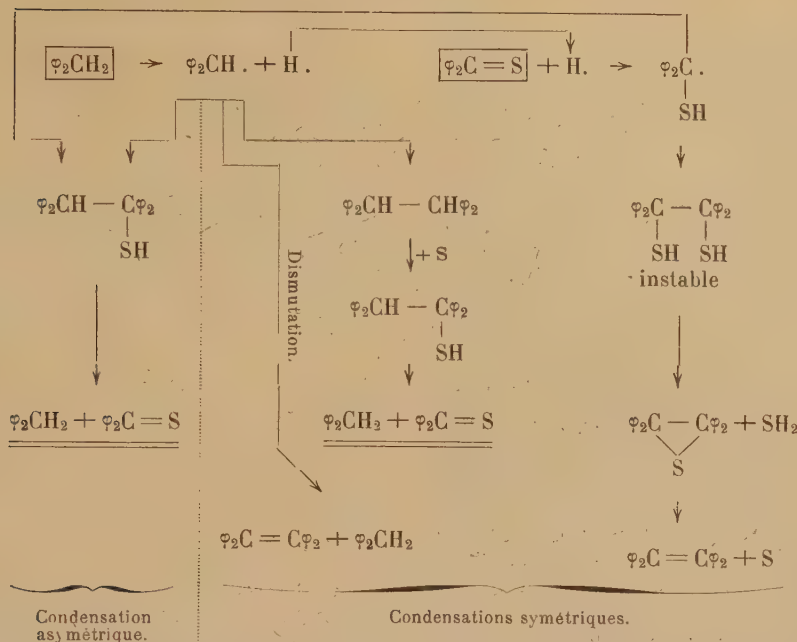
L'accord avec les faits expérimentaux n'en est pas pour autant favorisé car :

1° Condensation asymétrique :

Si le tétraphénylthianethiol se forme, il se dissocie à 175° en régénérant les produits de départ. Une telle condensation se faisant seule ne peut donc rien expliquer.

2° Condensations symétriques :

L'évolution des radicaux diphenylméthyle peut entraîner la genèse de tétraphénylthane et même de tétraphényléthylène non accompagnés de SH_2 . Mais il se forme *simultanément* du tétraphénylthianethiol instable donnant du sulfure de tétraphényléthylène et SH_2 . Ceci implique donc



la formation de SH_2 dès le début des réactions, ce qui est incompatible avec les données expérimentales.

Nous devons donc, en définitive, abandonner l'hypothèse avancée et lui en substituer une autre.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. I. BASSET, N. THORNE et C. L. YOUNG, *J. Chem. Soc.*, London, 1949, 85-87.
- (2) E. BERGMANN et S. I. FUJISE, *Liebigs Ann.*, 1930, 483, 65-80.
- (3) E. BERGMANN et D. WAGENBERG, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1930, 63, 2585-2592.
- (4) Ng Ph. BUU-HOI et Ng. HOAN, *J. of Org. Chem.*, 1949, 14, 1023-1035.
- (5) E. CAMPAIGNE et W. M. JR., BRADLEY REID, *J. Org. Chem.*, 1947, 12, 807-814.

- (6) H. FINKELSTEIN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1910, 43, 1534.
- (7) C. GRAEBE et V. B. MANTZ, *Liebigs Ann.*, 1896, 290, 246.
- (8) J.-F. NORRIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 707.
- (9) J. F. NORRIS, R. THOMAS et B.-M. BROWN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1910, 43, 2950.
- (10) *Organic syntheses*, John WILEY et Sons, Inc., New York, 3^e éd., 1949, coll., vol. H, 71.
- (11) E. PATTERNO et G. CHIEFFI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1909, 39 II, 415 et 430.
- (12) A. SCHÖNBERG et Coll., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1925, 58, 1793.
- (13) A. SCHÖNBERG et M.-Z. BARAKAT, *J. Chem. Soc.*, London, 1939, 1074-1075.
- (14) A. SCHÖNBERG, D. CERNIK et W. URBAN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1931, 64, 2577-2581.
- (15) H. STAUDINGER et J. SIEGWART, *Helv. Chim. Acta*, 1920, 3, 833.
- (16) O. WALLACH, *Liebigs Ann.*, 1890, 259, 303; D.R.P., 57, 963.
- (17) A. ZAGUMENNI, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1881, 14, 1402 (Extrait de *Russ. Chem. Ges.*, 12, 426-435).

CHAPITRE V

Mécanisme de la réaction entre diphenylméthane et thiobenzophénone.

A. — Hypothèse de départ.

Pour expliquer la réaction qui se produit entre le diphenylméthane et la thiobenzophénone, fournissant du tétraphényléthane et du tétraphényléthylène sans formation d'hydrogène sulfuré, nous avons envisagé un mécanisme

radicalaire. Cette hypothèse résulte du rapprochement entre les deux réactions:

diphenylméthane/benzophénone
par activation photochimique
diphenylméthane/thiobenzophénone
par activation thermochimique

Bien que ne nous conduisant pas à l'explication cherchée nous la maintenons en la modifiant légèrement.

La formation des radicaux diphenylméthyle, par déshydrogénation du diphenylméthane, entraîne nécessairement celle de radicaux soufrés, résultant d'une hydrogénation de la thiobenzophénone :



Or, tous les essais d'hydrogénation, chimique ou photochimique, de la thiobenzophénone que nous avons pratiqués nous ont conduits au disulfure de dibenzhydryle. Un complément de bibliographie sur ce point particulier confirme nos résultats : STAUDINGER (4,7) obtient ce même disulfure par réduction de la thiobenzophénone par SHNa ou SNa_2 , de même que BERGMANN par SHNH_4 (13).

L'assimilation des réactions rappelées au début ne peut donc être légitimement maintenue qu'à la condition de tenir compte de la différence de comportement de la benzophénone et de la thiobenzophénone quant à la fixation d'hydrogène. Si la première engendre incontestablement des radicaux $\varphi_2\text{C} \cdot$, la genèse constante de disulfure de dibenzhydryle à partir de la seconde oblige à convenir que les radicaux formés sont $\varphi_2\text{CH} \cdot - \text{S} \cdot$ et non $\varphi_2\text{C} \cdot$. Autrement dit,

OH

zhydryle à partir de la seconde oblige à convenir que les radicaux formés sont $\varphi_2\text{CH} \cdot - \text{S} \cdot$ et non $\varphi_2\text{C} \cdot$. Autrement dit,

SH

l'atome d'hydrogène se fixe, non sur le soufre mais sur le carbone. C'est à une conclusion analogue qu'est arrivé BERGMANN (3) qui indique que chez les thiones de ce type, aussi bien au cours de la réduction que de l'oxydation, l'attaque porte d'abord sur le carbone plutôt que sur le soufre.

Cette différence modifie le premier schéma envisagé qui devient :



Les radicaux formés peuvent s'unir :

1° Asymétriquement en monosulfure de dibenzhydryle :



Ce dernier a été décrit (6) et nous avons appelé l'étude de sa décomposition thermique au-dessus de 250° (5) en diphenylméthane et thiobenzophénone qui rentrent dans le cycle. Ce processus ne conduit donc pas à un résultat tangible quant au développement de la réaction diphenylméthane/thiobenzophénone. Nous l'abandonnons d'autant plus volontiers que, si nous travaillons en-dessous de 250° , le monosulfure de dibenzhydryle, alors non décomposé, doit se retrouver, ce que nous n'avons jamais pu obtenir.

2° Symétriquement :

a) la dimérisation des radicaux diphenylméthyle conduit au tétraphénylthane; une dismutation entre eux peut également fournir du tétraphényléthylène;

b) la dimérisation des radicaux $\varphi_2\text{CH} \cdot - \text{S} \cdot$ aboutit au disulfure de dibenzhydryle qui, dans les conditions expérimentales choisies ($T > 150^\circ$), est rapidement décomposé en diphenylméthane, thiobenzophénone et soufre (7,8).

De cette façon ne se retrouvent comme produits nouveaux au début de la réaction que le soufre, le tétraphénylthane et le tétraphényléthylène, et ce sans formation d'hydrogène sulfuré, ce qui cadre bien avec les résultats expérimentaux.

Pour vérifier cette hypothèse, nous considérerons successivement la formation de tétraphénylthane, puis celle de tétraphényléthylène.

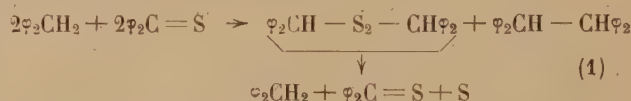
B. — Formation du tétraphénylthane.

Nous avons vu qu'il se forme :

a) en début de réaction;

b) à température pas trop élevée;

c) surtout en présence d'un excès de diphenylméthane. C'est en jouant sur ces trois facteurs (temps, température, dilution) que nous pouvons espérer limiter la réaction à ce stade. Elle se réduit dès lors à :



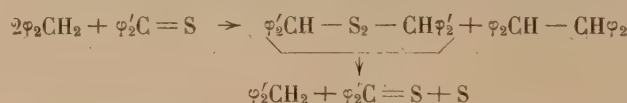
c'est-à-dire globalement :



ce que nous allons tenter de justifier qualitativement et quantitativement.

a) Justification qualitative.

Nous recourrons au raisonnement suivant : les radicaux diphenylméthyle proviennent toujours du diphenylméthane. Si ce dernier réagit avec une thione comportant des restes aryles différents φ' , l'équation (1) devient



Le tétraphénylthane obtenu doit être en φ et non en φ' . Cependant, ceci n'est valable que pour les premières portions formées, alors qu'il n'y a comme carbure que du diphenylméthane. Très vite, la décomposition thermique du disulfure en φ' introduit du diarylméthane en φ' et il devient impossible de conclure.

Nous avons donc chauffé 2 mn à 230° des mélanges de 0,04 mol de diphenylméthane avec 0,01 mol de diverses thiones : diméthoxy-4,4' benzophénone (dianisylthione), xanthione, tétraméthylidiamino-4,4' benzophénone (thione de Michler); le premier produit de condensation isolable doit être du tétraphénylthane.

En fait, aucune réaction n'est décelable, même en prolongeant le chauffage : les colorations communiquées aux mélanges par les différentes thiones demeurent sensiblement invariables. Par traitement à l'éthanol, xanthione et thione de Michler, peu solubles dans ce solvant, sont récupérées presque quantitativement.

Attribuant cet échec au fait que les thiones utilisées, plus stables que la thiobenzophénone, sont probablement moins réactives, nous avons inversé les termes de la réaction en opposant cette fois la thiobenzophénone aux carbures correspondant aux thiones précipitées. Une réaction, peu visible avec le dianisylméthane, devient manifeste avec le xanthène et le carbure de Michler : en moins d'une minute de chauffage, la teinte bleue de la thiobenzophénone fait place à celle de la xanthione ou de la thione de Michler.

Dans les divers mélanges réactionnels sont caractérisables du diphenylméthane et la thione dérivant du carbure primitif.

La séparation et le rendement sont particulièrement satisfaisants dans le cas du xanthène.

Ces faits se traduisent donc par :

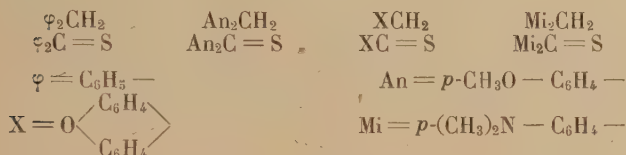


Autrement dit, entre une thione et un carbure différem-

ment substitués, nous observons un échange de groupement fonctionnel, mais seulement lorsque les réactifs sont pris dans un ordre déterminé.

Précisant un peu plus cette réaction curieuse, nous avons pu constater qu'elle n'a, apparemment, pas lieu entre dianisylméthane et xanthione ou thione de Michler, alors qu'elle se développe lorsqu'on oppose xanthène ou carbure de Michler et dianisylthione, ou carbure de Michler et xanthione.

Il devient même possible d'esquisser une règle : dans la série du diphenylméthane, une thione ne réagit avec un carbure dans le sens d'un échange de groupement fonctionnel que si ce dernier porte des substituants plus négatifs que les siens. Dans l'échelle limitée que nous pouvons établir actuellement, une thione donnée ne réagit qu'avec les carbures placés à sa droite :



Réaction inattendue, qui mérite une étude plus approfondie, mais qui, en tout cas, ne répond pas au résultat escompté au départ. Vient-elle cependant infirmer le mécanisme que nous voulons vérifier? Nous ne le pensons pas car celui-ci en fournit justement une explication satisfaisante.

Il y a bien formation première des deux radicaux libres attendus :

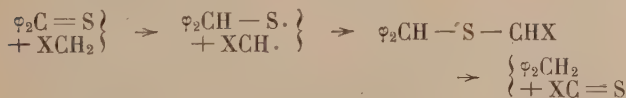


L'union de ces radicaux, différemment substitués, se fait, non plus symétriquement comme dans le cas de restes aryles identiques, mais asymétriquement, ce qui rejoint des observations de BERGMAN dans des cas analogues où intervient la benzophénone. Le produit de la condensation est alors un monosulfure mixte



qui se scinde par chauffage en thione et carbure, selon le schéma général. Seulement, la dissymétrie de la molécule impose à la coupure un sens bien déterminé : le soufre reste lié au radical comportant les substituants les plus négatifs ou, en d'autres termes, au carbone méthanique ayant le caractère le plus positif.

En détaillant un exemple précis, nous pensons que l'on peut écrire :



Hypothèse vraisemblable, mais qui devrait être étayée par l'étude de la décomposition thermique des sulfures mixtes invoqués comme intermédiaires. Quoi qu'il en soit de cette lacune que nous n'avons pas encore comblée, les expériences que nous venons de rapporter, sans le démontrer comme nous l'espérons, nous paraissent favorables au mécanisme envisagé pour la formation du tétraphénylthane à partir de la thiobenzophénone et du diphenylméthane.

b) Justification quantitative.

Elle semble *a priori* très facile au seul vu de l'équation (2) :



Le tétraphénylthane récolté doit correspondre molécule

à molécule à la thiobenzophénone consommée (334 pour 198).

En fait, il ne faut pas trop compter sur des chiffres concordants pour les deux déterminations. D'une part, nous savons que la récupération du tétraphénylthane n'est pas rigoureusement quantitative par la technique utilisée, surtout lorsqu'il s'agit de faibles quantités. D'autre part, la fraction de thiobenzophénone disparue n'est peut-être pas uniquement consommée pour l'élaboration du tétraphénylthane : une partie peut s'être décomposée en produits non définis. D'où erreur par défaut d'un côté, par excès de l'autre.

Nous avons néanmoins tenté un tel contrôle direct en essayant de nous préserver au maximum de ces causes d'erreur. Nous sommes partis d'un mélange thiobenzophénone/diphenylméthane (2 g) pauvre en thione (12 %) et l'avons chauffé 15 mn à 230°.

Au terme du chauffage, la thiobenzophénone est dosée sur un prélèvement de 300 mg et le reste traité, non par de l'éther, mais par 10 mol d'alcool à 95° chaud. Le tétraphénylthane qui cristallise lentement est recueilli après quelques heures, traité par une solution de sulfure de sodium pour en éliminer le soufre, et pesé. Compte tenu du prélèvement, 188 mg de thiobenzophénone ont été consommés, ce qui correspond à 317 mg de tétraphénylthane. En réalité, il n'en a été récolté que 95 mg. La différence répond largement aux réserves que nous avons faites dès le début.

Pensant que le temps de chauffage était peut-être responsable d'une décomposition trop importante de la thiobenzophénone, nous l'avons réduit à 5 mn; en contrepartie, pour avoir suffisamment de tétraphénylthane, la concentration du mélange initial en thione a été portée à 25 %. Dans ces conditions, les 294 mg de thiobenzophénone disparus du milieu permettaient d'attendre la formation de 495 mg de tétraphénylthane au lieu des 225 mg effectivement recueillis. Le déficit, un peu moins accentué que dans l'essai précédent, révèle cependant qu'une telle vérification directe est illusoire.

c) Conclusion.

Etant acquis que le tétraphénylthane résulte d'une réaction entre diphenylméthane et thiobenzophénone, nous n'avons pu parvenir à démontrer, ni qualitativement, ni quantitativement, le mécanisme que nous en proposons. Nous le maintenons cependant parce que :

1° il rend quand même compte de la plupart des observations expérimentales;

2° la réaction entre thiones et carbures vient s'intégrer dans son cadre; il acquiert ainsi un caractère plus général qui l'étaie indirectement.

C. — Formation du tétraphényléthylène.

Tout d'abord, précisons que le tétraphénylthane formé au début de la réaction diphenylméthane/thiobenzophénone n'en est pas la source directe. En effet, nous avons vu (chap. IV) qu'il est transformé par le soufre en tétraphénylthiethanethiol, immédiatement dissocié en diphenylméthane et thiobenzophénone.

Ceci nous amène à deux conclusions :

1° Le tétraphénylthane n'a aucune utilité quant à la genèse du tétraphényléthylène, contrairement à l'opinion de ZIEGLER. Il apparaît en quelque sorte comme une « erreur réactionnelle » que le soufre ramène dans le cycle par l'intermédiaire du tétraphénylthiethanethiol. Nous pourrions donc, dans la suite de ce paragraphe, le négliger, surtout en travaillant dans des conditions défavorables à sa formation (mélange assez riche en thione, température élevée).

2° Si tous les radicaux diphenylméthyle qui prennent naissance subissaient une dimérisation en tétraphényléthane l'élaboration du tétraphényléthylène deviendrait inexplicable.

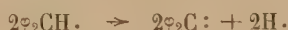
Il nous faut donc admettre que ces radicaux peuvent se déshydrogéner plus avant en radicaux diphenylméthylène « bivalents », qui sont à la source du tétraphényléthylène.

Une dimérisation de ces radicaux diphenylméthylène $\varphi_2\dot{C}$: telle que la proposent BERGMANN et FUJISE (1) n'est pas le seul mécanisme imaginable pour parvenir au tétraphényléthylène. Schématiquement, on peut concevoir, à partir du mélange diphenylméthane/thiobenzophénone, trois étapes y conduisant.

1° Formation de radicaux diphenylméthyle à partir du diphenylméthane selon le processus du paragraphe précédent :



2° Formation de radicaux diphenylméthylène par une nouvelle déshydrogénation :



L'hydrogène émis étant accepté, soit :

a) par un autre radical diphenylméthyle pour donner du diphenylméthane [dismutation, cf. (I)]



b) par la thiobenzophénone qui s'hydrogène en disulfure de dibenzhydryle comme au premier stade :

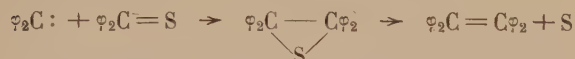


3° Formation du tétraphényléthylène à partir des radicaux diphenylméthylène, soit :

a) par simple dimérisation :

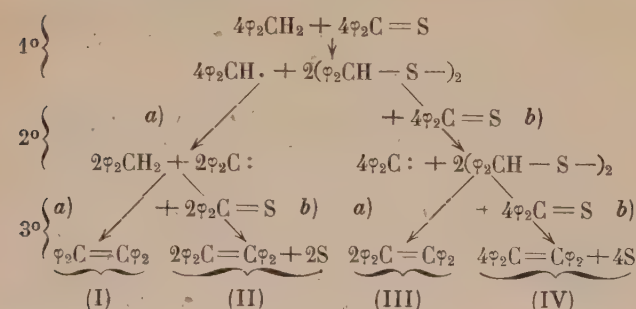


b) par combinaison avec une nouvelle molécule de thiobenzophénone conduisant au sulfure de tétraphényléthylène qui, thermolabile, perd son soufre pour se transformer en tétraphényléthylène :

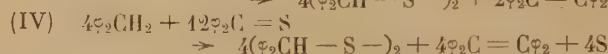
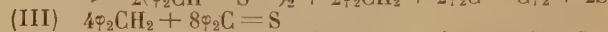
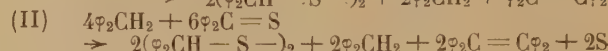
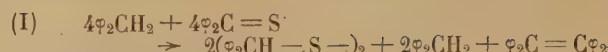


La possibilité d'une telle combinaison entre radicaux libres « bivalents » et thiones a été mis en évidence par BERGMANN et HERVEY (2).

Ces diverses voies d'accès au produit final sont réunies dans le tableau ci-dessous :



Equations globales :



Nous hésitons ainsi entre quatre mécanismes possibles I, II, III, IV, dont les équations représentatives paraissent à première vue assez différentes quant aux proportions de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre et aux rendements en tétraphényléthylène. En réalité, l'espoir de pouvoir choisir entre eux en déterminant le bilan de ces réactions est chimérique. Il ne faut pas perdre de vue qu'à la température mise en jeu le disulfure de dibenzhydryle est intégralement décomposé en diphenylméthane et thiobenzophénone, si bien que chacune des quatre équations ci-dessus se réduit globalement à une seule, identique dans les quatre cas :



Il est cependant des enseignements à tirer de ce résultat :

1° C'est la même équation que celle qui représente la décomposition thermique de la seule thiobenzophénone. Ceci vient expliquer pourquoi nous avons eu tant de mal à dissocier ce que l'on devait attribuer à chacun des processus générateur de tétraphényléthylène (chap. III).

2° Quel que soit celui des quatre mécanismes I, II, III, IV réellement en cause, et bien que le diphenylméthane y participe, tout se passe, statistiquement, comme si le tétraphényléthylène provenait uniquement de la thiobenzophénone. En d'autres termes, la quantité initiale de diphenylméthane se retrouve intégralement à la fin de la réaction (tout au moins, comme nous le verrons plus loin, si cette dernière n'est pas trop prolongée, auquel cas ce diphenylméthane peut être partiellement utilisé par une réaction surajoutée).

On est presque tenté de dire que le diphenylméthane « catalyse » la décomposition thermique de la thiobenzophénone. Nous pensons que ce terme serait ici inexact car le carbure qui se retrouve à l'arrivée n'est pas absolument celui présent au départ : une partie provient de la thione par l'intermédiaire du disulfure de dibenzhydryle.

Quoi qu'il en soit, ceci explique les faits observés au cours de la décomposition thermique du monosulfure de dibenzhydryle (5) qui, à première vue, paraissaient s'opposer à la possibilité d'une réaction entre diphenylméthane et thiobenzophénone. Nous comprenons maintenant pourquoi, après 1/2 heure de chauffage à 290°, il est possible de récupérer la quantité quasi théorique de diphenylméthane.

Si cette équation globale nous a permis de préciser ces quelques points, elle ne peut nous être d'aucun secours pour le choix entre les quatre mécanismes proposés. Rappelons que ceux-ci diffèrent par :

1° l'accepteur d'hydrogène lors du passage des radicaux diphenylméthyle aux radicaux diphenylméthylène : thiobenzophénone ou un autre radical diphenylméthyle ;

2° le mode de formation du tétraphényléthylène : simple dimérisation des radicaux diphenylméthylène ou combinaison de ceux-ci avec la thiobenzophénone.

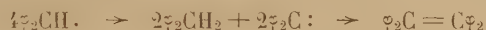
La discrimination est difficile à faire. En ce qui concerne le premier point, diverses considérations inclinent à attribuer à la thiobenzophénone le rôle d'accepteur d'hydrogène.

En premier lieu le fait que ce rôle est incontestable lors de la première déshydrogénation du diphenylméthane en φ_2CH . Par paresse d'esprit ou désir d'unification, il est tentant d'imaginer qu'il en va de même pour la seconde.

En second lieu parce que la courbe qui donne les rendements en tétraphényléthylène en fonction de la concentration en thiobenzophénone d'un mélange diphénylméthane/thiobenzophénone montre une influence extrêmement nette de ce facteur sur la formation du tétraphényléthylène (chap. III).

Dès que la richesse en thione devient suffisante, celui-ci apparaît en proportion prépondérante. La montée assez brusque de la courbe entre 15 et 30 % est éloquent. Or, si nous reprenons les équations I à IV, nous voyons que III et IV, pour lesquelles la thiobenzophénone joue le rôle d'accepteur d'hydrogène, nécessitent au départ plus de thione que I et II.

Le fait expérimental et les considérations théoriques concordent assez bien. Quelle que soit la concentration du mélange en thiobenzophénone, la première réaction (apparition de $\varphi_2\text{CH}_2$) a lieu. Si le taux de thione est bas, le tétraphényléthylène se forme presque exclusivement : la deuxième phase (qui donne $\varphi_2\text{C}$:) paraît très ralentie. Si cette dernière progressait selon 2° a), il semble que, une fois les radicaux $\varphi_2\text{CH}_2$ formés, l'évolution puisse se faire normalement selon :



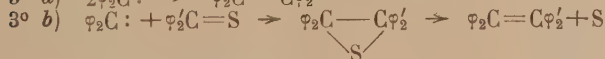
Au contraire, si la richesse en thione augmente, le tétraphényléthylène devient le produit principal ; autrement dit, l'intervention de la thione paraît nécessaire à l'établissement de la deuxième réaction aboutissant aux radicaux $\varphi_2\text{C}$:

Tout ceci oriente vers l'adoption de 2° b), c'est-à-dire des processus III ou IV.

Mais, à vrai dire, cette constatation ne peut avoir que la valeur d'un indice. Il est en effet facile d'objecter que la simple dilution des radicaux diphénylméthyle et de la thione dans un excès de diphénylméthane modifie par action de masse le cours de la réaction.

Quant au second point, c'est encore l'examen du tableau de la page 26 qui va nous guider. Nous y constatons que les radicaux diphénylméthylène proviennent toujours des molécules de diphénylméthane. Si le tétraphényléthylène résulte de leur simple union, il a une origine unique : le diphénylméthane. Au contraire, s'il y a combinaison de ces radicaux avec la thiobenzophénone, les molécules de tétraphényléthylène acquièrent une origine double diphénylméthane-thiobenzophénone.

Si donc nous reprenons la réaction entre thione et carbure avec des restes aryloxy différents pour chacun des deux réactifs, les équations finales deviennent :

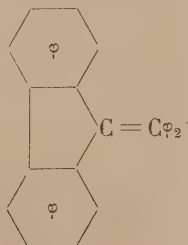


A partir d'un mélange ($\varphi_2\text{CH}_2 + \varphi_2'\text{C} = \text{S}$), l'obtention de tétraaryléthylène uniquement en φ , donc symétrique, orientera vers la voie 3° a, alors que l'isolement d'un dérivé mixte en φ et en φ' , donc asymétrique, dirigera vers 3° b.

L'expérience a été effectuée à partir des deux mélanges :

- 1) Thiobenzophénone/fluorène } en proportions
- 2) Dianisylthione/diphénylméthane } équimoléculaires

Après une heure de chauffage à 250°, le premier fournit avec un rendement de près de 50 % du diphénylméthylène-fluorène



Le résultat est beaucoup moins probant avec le second : la majorité de la thione subit une décomposition complexe en un liquide brun foncé d'où peuvent être isolés quelques centigrammes de cristaux ; après purification, ils fondent à 232° et n'ont pu être identifiés à aucun des produits qui pourraient se former dans une telle réaction.

Il n'y a donc que l'essai avec le fluorène qui paraisse justifier l'hypothèse 3° b : combinaison des radicaux $\varphi_2\text{C}$: avec la thione pour engendrer le tétraphényléthylène.

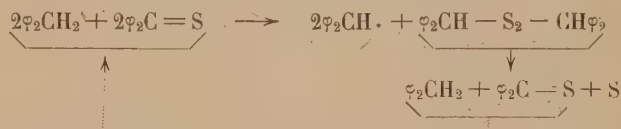
Et même, plusieurs critiques viennent réduire sa valeur démonstrative.

Tout d'abord, si l'on a bien au départ un mélange ($\varphi_2\text{CH}_2/\varphi_2'\text{C} = \text{S}$), il évolue très vite : la formation d'un disulfure en φ' (1^{er} stade) introduit un carbure $\varphi_2'\text{CH}_2$; le soufre libéré au cours des réactions (décomposition du disulfure) réagit sur le carbure $\varphi_2\text{CH}_2$ pour donner une thione $\varphi_2\text{C} = \text{S}$, et l'on ne sait plus exactement quels sont les réactifs en cause. En fait, la réaction d'échange fonctionnel entre thione et carbure, que nous avons signalée au paragraphe précédent, et qui se développe extrêmement rapidement, permet de lever une telle incision. En choisissant convenablement φ et φ' , elle tend à ramener constamment la composition du mélange à celle du départ.

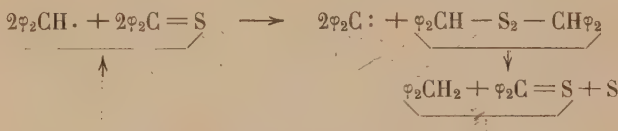
Ensuite, et cela est plus sérieux, rien ne prouve que tout se passe rigoureusement de la même façon lorsque thione et carbure sont tous deux en φ ou respectivement en φ et φ' . La réaction d'échange fonctionnel que nous venons de rappeler nous a justement montré que la disparité des restes aryloxy pouvait inverser le sens de condensation entre radicaux libres.

Il devient dès lors difficile de conclure avec certitude comment est élaboré le tétraphényléthylène car, il faut bien l'avouer, aucune des considérations ci-dessus développées n'apporte de preuve convaincante. Néanmoins, nous avons tout de même réuni un faisceau d'indications qui nous orientent vers l'adoption d'un mécanisme qui pourrait être le suivant :

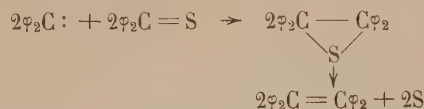
1° Formation de radicaux diphénylméthyle :



2° Formation de radicaux diphénylméthylène :



3° Condensation des radicaux diphénylméthylène avec la thiobenzophénone :



D. — Formation d'hydrogène sulfuré.

Le mécanisme réactionnel ci-dessus envisagé ne laisse place nulle part à la formation d'hydrogène sulfuré, puisqu'aussi bien c'est cette restriction même qui nous a conduits à son édification. Or, bien que tardivement à 230°, bien que sans proportionnalité avec le tétraphényléthylène, un dégagement de ce gaz est manifeste et il conviendrait d'en préciser l'origine.

Une remarque va fournir le point de départ d'une explication qui nous paraît satisfaisante.

La réaction diphénylméthane/thiobenzophénone telle que nous l'envisageons se traduit en fin de compte par :



Il en résulte que le rendement théorique maximum en tétraphényléthylène dépend uniquement de la quantité de thiobenzophénone présente au départ : pour 0,01 mol de thione mise en jeu, il ne peut excéder 0,005 mol de tétraphényléthylène, soit 1,66 g. De plus, le diphénylméthane doit être retrouvé intégralement au terme de l'expérience.

Or, un mélange équimoléculaire diphénylméthane/thiobenzophénone (0,01 mol) fournit après 6 h de chauffage à 250° 1,80 g de tétraphényléthylène, soit un rendement de 108 % de la théorie. Parallèlement, la quantité de diphénylméthane récupérable est inférieure à celle mise en expérience. Les résultats sont encore plus nets si la température s'élève. Rappelons qu'au bout de 3 h de chauffage à 270°, 0,01 mol de thiobenzophénone (diluée à 15 % dans du diphénylméthane) conduit à 2,60 g de tétraphényléthylène, c'est-à-dire 156 % du rendement théorique.

Il doit donc y avoir une réaction parallèle surajoutée, génératrice de thiobenzophénone et d'hydrogène sulfuré. Si l'on se souvient que le soufre apparaît très précocement au cours de la réaction diphénylméthane/thiobenzophénone, exactement dès le premier stade, lors de la décomposition du disulfure de dibenzhydryle, la solution devient évidente.

Dès que la concentration du soufre est suffisante, il transforme le diphénylméthane en thiobenzophénone avec dégagement d'hydrogène sulfuré. C'est en somme la réaction initiale que nous avons étudiée qui vient se superposer à la réaction terminale.

Ceci explique raisonnablement toutes les constatations expérimentales.

a) absence de proportionnalité entre les quantités d'hydrogène sulfuré et de tétraphényléthylène, puisque chacune de ces deux substances résulte d'un processus différent;

b) à 230°, dégagement retardé d'hydrogène sulfuré par rapport au départ de la réaction diphénylméthane/thiobenzophénone;

c) formation de thiobenzophénone qui rentre dans le cycle et permet un rendement en tétraphényléthylène supérieur à celui que laisse prévoir la quantité initiale de thione;

d) influence de la température sur la précocité et l'importance du dégagement d'hydrogène sulfuré observé au cours de la réaction diphénylméthane/thiobenzophénone, comparable à ce que l'on constate avec le simple mélange de diphénylméthane et de soufre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous décrivons dans ce paragraphe un certain nombre d'essais qui n'ont pas été effectués suivant la technique générale exposée au début de cette étude.

1° Réaction entre thiobenzophénone et xanthène :

Un mélange renfermant :

Thiobenzophénone.....	0,63 g.
Benzophénone	2,37 g.
Xanthène	0,60 g.

est porté 3 mn à 230°. Après refroidissement, l'addition de 10 ml d'alcool à 95° chaud provoque la précipitation de cristaux aiguillés, de teinte brun violacé. Recueillis sur un filtre et lavés à l'alcool, ils pèsent 0,45 g (Rdt = 67 % de la théorie).

Une cristallisation dans de l'alcool fournit 0,38 g de fines aiguilles, F = 156°.

Un mélange identique, chauffé 4 mn à 250°, donne un rendement de 76 %.

Dans un autre essai, le mélange réactionnel n'est pas traité par de l'alcool mais soumis à un entraînement par la vapeur d'eau. Dans le distillat peuvent être caractérisées quelques gouttes de diphénylméthane.

2° Réaction entre thiobenzophénone et carbure de Michler :

Un mélange renfermant :

Thiobenzophénone	0,66 g.
Benzophénone	2,34 g.
Carbure de Michler	1,25 g.

est chauffé 2 mn à 230°. Après refroidissement, l'addition de 10 ml d'alcool à 95° chaud ne provoque aucune précipitation. Plusieurs essais identiques ont été effectués. Les solutions alcooliques, abandonnées à la température ordinaire plusieurs jours, laissent très irrégulièrement déposer quelques cristaux de thione de Michler. Dans un seul cas, après 10 jours, nous avons pu recueillir 0,40 g de cristaux bien formés, (Rdt = 42 % de la théorie). Après cristallisation de l'alcool, ils fondent à 203°.

3° Réaction entre thiobenzophénone et fluorène :

Un mélange renfermant :

Thiobenzophénone	1,79 g.
Benzophénone	2,21 g.
Fluorène	1,30 g.

est chauffé 3 mn à 230°. Après refroidissement, l'addition de 30 ml d'éther entraîne la précipitation lente de 0,34 g de cristaux jaune clair.

Si le mélange est chauffé une heure à 250°, la récolte fournit 1,55 g de cristaux bruns. Ils peuvent être partiellement purifiés par dissolution dans 10 ml de benzène chaud d'où ils sont précipités par addition de 30 ml d'alcool à 95°.

Par cristallisation du benzène après traitement de la solution au noir adsorbant, ils sont de teinte jaune clair. F = 230°.

Les produits obtenus dans les deux opérations ci-dessus sont identiques par tous leurs caractères au diphénylméthylène-fluorène. Les rendements en produits bruts sont respectivement de 11 et 51 % de la théorie.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. BERGMANN et S. I. FUJISE, *Liebigs Ann.*, 1930, **483**, 65-80.
- (2) E. BERGMANN et J. HERVEY, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62 B**, 893.
- (3) E. BERGMANN, M. MAGAT et D. WAGENBERG, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1930, **63 B**, 2576.
- (4) *Organic Syntheses*, John WILEY et Sons, Inc., New York, 1931, **1**, 94.
- (5) A. SCHÖNBERG et Coll, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 2550.
- (6) A. SCHÖNBERG, O. SCHUTZ et S. NICKEL, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1928, **61 B**, 2175-2177.
- (7) H. STAUDINGER et H. FREUDENBERGER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1928, **6 B**, 1576-1583.
- (8) H. WUYTS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1903, **36**, 864

CHAPITRE VI

Conclusions générales.

L'action du soufre sur le diphénylméthane se solde globalement par une déshydrogénation duplicative aboutissant à la formation de tétraphényléthylène comme l'avait constaté ZIEGLER (10). Mais, en réalité, il ne s'agit pas d'un processus simple: la transformation progresse par étapes, mettant en jeu un certain nombre de substances intermédiaires que cet auteur ne paraît pas avoir entrevues.

Voici le mécanisme que nous proposons en définitive:

Il y a d'abord passage du diphénylméthane à la thiobenzophénone avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'équation



qui exprime ce premier résultat expérimental traduit en fait une première séquence de réactions, qui demeurent d'ailleurs hypothétiques:

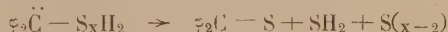
1° sulfuration du diphénylméthane, qui ne conduit pas au diphénylméthanethiol $\varphi_2\text{CH}-\text{SH}$, mais à un dérivé plus riche en soufre:



2° remaniement en un second intermédiaire



3° décomposition de ce dernier selon



C'est seulement durant cette première phase que peut se localiser la formation d'hydrogène sulfuré. Cette « réaction initiale » se développe d'ailleurs tant qu'il y a du diphénylméthane et du soufre en présence, parallèlement aux réactions ultérieures.

A la thiobenzophénone ainsi engendrée peut être attribué un rôle capital et multiple.

1° Elle subit incontestablement une décomposition thermique qui conduit:

a) à des impuretés goudronneuses;

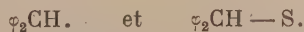
b) peut-être directement au tétraphényléthylène



Nous avons déjà précisé que, dans les conditions expérimentales choisies, nous pensons que cette évolution n'intéresse qu'une faible part de la thione.

2° La majorité réagit à notre sens avec du diphénylméthane: elle intervient alors:

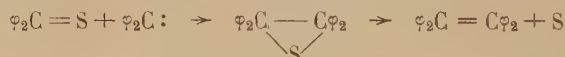
a) Comme accepteur d'hydrogène: la température mise en jeu provoque le transfert d'un atome d'hydrogène du carbure sur la thione, donnant naissance à deux sortes de radicaux libres



Les premiers peuvent s'unir en tétraphényléthane ou céder encore un atome d'hydrogène à la thiobenzophénone en fournissant des radicaux diphénylméthylène $\varphi_2\dot{\text{C}}$:

Les seconds se condensent en disulfure de dibenzhydryle que la chaleur décompose en thiobenzophénone, diphénylméthane et soufre.

b) Peut-être en fixant les radicaux diphénylméthylène, engendrant ainsi un sulfure de tétraphényléthylène qui se désulfure immédiatement en tétraphényléthylène:



La réaction entre thiobenzophénone et fluorène incline à adopter une telle genèse du produit terminal. Mais il faut avouer que cet argument n'a pas une force démonstrative suffisante pour conclure à coup sûr qu'une simple dimérisation des radicaux diphénylméthylène n'en est pas la source.

Quant au tétraphényléthane, qui provient sans restriction possible d'une réaction entre diphénylméthane et thiobenzophénone, la position que lui attribuait ZIEGLER dans l'élaboration du tétraphényléthylène ne peut être maintenue. L'évolution des radicaux diphénylméthyle qui aboutit à sa formation apparaît même comme totalement opposée au but final puisqu'on ne peut obtenir du tétraphényléthylène à partir de ce tétraphényléthane qu'après action du soufre qui, par l'intermédiaire du tétraphényl-éthanethiol $\varphi_2\text{C}-\text{CH}\varphi_2$, ou peut-être d'un produit plus

SH

riche en soufre tel que

$\varphi_2\text{C}-\text{CH}\varphi_2$, le ramène aux produits de départ: thio-

S_xH

benzophénone et diphénylméthane.

Le groupement de tout ceci en un tableau donne une vue plus nette de l'ensemble.

Il met en relief la complexité que revêt l'action du soufre sur le diphénylméthane et explicite bien les difficultés que nous avons rencontrées en voulant observer chacune des réactions partielles à « l'état pur ». Les directions multiples des flèches donnent une idée de leur intricication, chacune des substances-clés, diphénylméthane et thiobenzophénone, progressant et régressant simultanément.

Parvenu au terme de ce travail, qu'il nous soit permis de nous demander ce que l'on en doit retenir.

Sûrement quelques faits expérimentaux qui nous semblent bien établis:

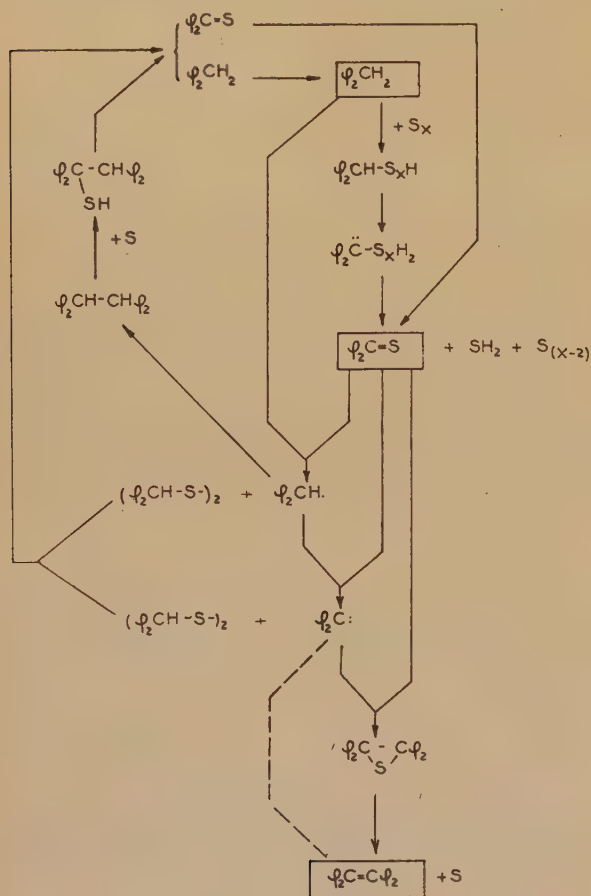
— action première du soufre conduisant à la thione sans passage par le thiol correspondant;

— réaction entre diphénylméthane et thiobenzophénone conduisant au tétraphényléthane et au tétraphényl-éthylène;

— réaction inattendue entre thione et carbure conduisant, dans des cas bien choisis, à un échange de groupement fonctionnel.

Probablement l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire

pour les réactions entre thiones et carbures de la série du diphenylméthane.



Plus généralement, au schéma très simple de ZIEGLER nous substituons un ensemble complexe au cours duquel de nombreuses réactions vont s'enchevêtrant. Si certaines sont incontestables, nombres d'entre elles font un peu figure de déductions, destinées, telles des arches fragiles, à relier quelques solides piliers expérimentaux. Et ceci fait apparaître notre travail sous un autre aspect, le seul, pensons-nous, qui corresponde à ce qu'il est raisonnablement permis de lui demander : tentative pour entrevoir, à propos d'un cas particulier et relativement favorable, comment le soufre peut agir sur diverses molécules organiques. Considéré sous cet angle, il ne revêt plus que la valeur d'une simple hypothèse de travail.

Mais présente-t-il au moins les caractères d'une bonne hypothèse ? Si nous en croyons les logiciens, trois critères permettent une appréciation : généralité assez étendue, fécondité suffisante pour susciter de nombreux développements, possibilité de perfectionnement.

Pris dans son ensemble, nous pensons que le mécanisme proposé dans le cas du diphenylméthane peut s'appliquer à d'autres substances organiques traitées dans des conditions comparables ; citons par exemple l'action du soufre sur :

- d'autres dérivés du diphenylméthane : fluorène (3,6), carbure de MICHLER (9) ;
- le toluène (1) ;
- les α et β -picolines (2,8) ;
- l'acétophénone et ses dérivés (4,5).

Dans tous ces cas, il justifie parfaitement la nature des

principaux produits obtenus et même celle de la plupart des produits accessoires.

La réaction entre thione et carbure s'impose comme phénomène secondaire au cours de la décomposition thermique de certains disulfures et permet de lever des contradictions apparentes entre divers travaux consacrés au même sujet (travail en cours) ; elle explicite l'obtention de dixanthyle par chauffage d'un mélange de xanthène et de xanthione (7).

Tels sont, rapidement énoncés, quelques exemples auxquels notre hypothèse peut être légitimement étendue et qui lui confèrent un caractère assez général.

Source de travail, elle l'est certainement puisqu'en dehors de la reprise des travaux ci-dessus sous un aspect nouveau, elle suggère l'étude de l'action du soufre sur des groupes CH_2 ou CH_3 , qu'ils soient juxta-nucléaires ou à proximité de groupements activateurs.

Quant aux imperfections, il n'est pas dans notre propos de les escamoter. Si des inexactitudes nous échappent actuellement, il n'en va pas de même pour bien des lacunes.

Nous n'avons rien dit, par exemple, du mécanisme intime de l'action première du soufre sur le diphenylméthane : ionique, radicalaire ou autre ? Nous pensons que, seule, une étude serrée, portant sur de nombreux diaryl-méthane différemment substitués, pourra apporter quelque lumière dans ce domaine.

Nombreuses sont les réactions pour lesquelles nous n'avons pu apporter de démonstration rigoureuse. Là encore, nous comptons surtout sur la multiplicité des applications qu'elles entraînent pour les justifier.

Quelle que soit la légèreté de ce travail sur nombre de points, il nous a ouvert bien des horizons, dont la prospection doit en constituer le complément logique.

Nous ne voudrions pas terminer sans rappeler une dernière fois que cette étude a été favorisée dès le départ par un facteur heureux : la coloration bleue de la thiobenzophénone. C'est le premier repère qui nous a conduit à démontrer sa formation et son rôle primordial. Nous pensons qu'il y a là un fait fort important dont la généralité déborde largement du cadre dans lequel nous nous sommes confinés. De nombreux auteurs ont en effet invoqué l'intervention de composés thiocarbonylés au cours de réactions complexes comparables (1,2,8), mais sans pouvoir la démontrer directement ; il faut cependant mentionner une preuve indirecte apportée dans un travail récent par EMMERT et GROLL (2), qui bloquent le thiocarbonylé intermédiaire en l'engageant dans une réaction de WILLGERODT.

Comment ZIEGLER, qui ne pouvait pas ne pas le constater, n'a-t-il pas pressenti l'intérêt attaché au bleuissement du mélange diphenylméthane/soufre lorsqu'il est chauffé ? Sans doute ne visait-il qu'à déterminer les produits ultimes de la réaction, oubliant que « dans la recherche, s'il est capital de trouver ce que l'on cherche, il n'est pas moins important de voir ce que l'on ne cherche pas ».

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) L. ARONSTEIN et A. S. VAN NIEROP, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1902, **21**, 448.
- (2) B. EMMERT et M. GROLL, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1953, **86**, 205-207 et 208-213.
- (3) C. GRAEBE et V. MANTZ B., *Lieb. Ann.*, 1896, **290**, 246.
- (4) T. W. JESZERSKI, *Roczniki Chemji*, 1930, **10**, 397-399 (*C. Z.* 1930, **11**, 555).
- (5) T. W. JESZERSKI, *Roczniki Chemji*, 1934, **14**, 216-224 (*C. Z.*, 1937, **1**, 2999).
- (6) H. F. SCHAEFFER, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 1950, **59**, 153-154.
- (7) A. SCHÖNBERG et Coll., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 2550.
- (8) H. I. THAYER et B. B. CORSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2330-2333.
- (9) O. WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1890, **259**, 303, *D. R. P.*, 57, 963.
- (10) J. H. ZIEGLER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1888, **21**, 780.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les radioprotecteurs chimiques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 mai 1954.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Pour le Recteur de l'Académie de Paris,
Le Vice-Président du Conseil d'Université,*
FABRE.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E -ET-L.) FRANCE (1956)
